

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS
OXÍDICAS, METÁLICAS Y ALEACIONES EN
SISTEMAS JERÁRQUICOS EN BASE
SEPIOLITA PARA APLICACIONES
MULTIFUNCIONALES**

Memoria presentada por

RAÚL PINA ZAPARDIEL

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

CARLOS PECHARROMÁN GARCÍA

ANTONIO ESTEBAN CUBILLO



INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

MADRID 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS
OXÍDICAS, METÁLICAS Y ALEACIONES EN
SISTEMAS JERÁRQUICOS EN BASE
SEPIOLITA PARA APLICACIONES
MULTIFUNCIONALES**

Memoria presentada por

RAÚL PINA ZAPARDIEL

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

**CARLOS PECHARROMÁN GARCÍA
ANTONIO ESTEBAN CUBILLO**

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
MADRID 2011

**“If the doors of perception were
cleansed every thing would appear
to man as it is, infinite”**

-William Blake-

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Biomateriales y Materiales Inspirados del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), bajo la dirección de los Dres. Carlos Pecharromán García y Antonio Esteban Cubillo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. J. Serafín Moya por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral y por su entusiasmo y dedicación, al Dr. Carlos Pecharromán por su orientación, por sus conversaciones y por su ayuda para responder todas esas preguntas difíciles y al Dr. Antonio Esteban por la confianza y el apoyo depositados en mí durante todos estos años.

Agradecer a la Dra. Consuelo Moreno Barahona, del Departamento de Química Inorgánica de la UAM, la tutela de esta tesis.

Quiero dar las gracias especialmente a mis compañeros, al Dr. José Bartolomé por su amistad y su ayuda durante esta tesis, a la doctora Belén Cabal que se queja mucho pero siempre con una sonrisa, a Gustavo Mata con el que siempre encuentro algún tema sobre el cual comentar, además de su inestimable ayuda cuando se le necesita. A Antón Smirnov con el que siempre se puede contar y me ha ayudado a mejorar mi inglés, Leticia Esteban por su apoyo durante este tiempo y a Lola por sus ánimos, aunque no hayamos podido coincidir mucho debido a la escritura de esta Tesis.

Quisiera dar las gracias a las personas que se doctoraron y se marcharon del Instituto como el Dr. Marcos Díaz que fue mi compañero de despacho durante un tramo de mi tesis, y con el que se podía discutir de cualquier tema. La Dra. Teresa Rodríguez con la que tuve largas conversaciones y de la que siempre me acuerdo siempre que escucho la palabra “mojito”. Al Dr. Carlos Gutiérrez que lo veía todo negro, y a la Dra. Sonia Esteban que siempre me ha ayudado en lo que necesité.

Quisiera agradecer a la empresa TOLSA, y su grupo de Investigación y Desarrollo (Antonio Álvarez, Julio Santarén, Eduardo Aguilar y Antonio Esteban) en particular, por el

trato tan amable que han tenido y por el suministro del material de partida de esta tesis, la sepiolita, sin la cual la culminación de esta no hubiera sido posible.

Gracias también al personal de apoyo del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid por hacernos más fácil el trabajo a todos, y a todas esas personas que trabajan en el centro y que comparten su amabilidad y su simpatía en los pasillos (Fátima, Pedro, Rebeca, Aldo, Rocío, Fernando, Aihnoa, Josué, Hernán, Dani...).

A la gente de la facultad de Ciencias Químicas de la UCM, como Jorge Chamón (que tiempos aquellos), Cristina Gallego, Laura Burgos, Pablo Cejudo... y a todas aquellas personas conocidas a través de ellas como Eduardo Chamón (el maestro del metal), Hugo, Chema...

A los Tostasios de Oropesa con los cuales he pasado grandes momentos, y aunque ahora vaya menos a menudo que antes, siempre me siento como si nos viéramos todos los días.

A Juanillo, porque nunca pasa el tiempo por nosotros, y porque al final vayamos a la “meca”. Está en nuestras manos.

A Alfonso, Estela, Javi, por vuestra amistad durante todos estos años, y por todos los momentos vividos juntos. A marquitos y Carmen que siempre me sacan una sonrisa.

Finalmente, quiero agradecerles a mis padres Teodosio y Georgina, todo el apoyo que me han dado durante todos estos años. Gracias por vuestro cariño. A mis hermanas, Raquel y Carolina por vuestro cariño y por compartir tantas experiencias conmigo. A mis cuñados, Miguel, Peke, José Mari, Cristina, y Silvia, por vuestra amistad y por estar siempre dispuestos a ayudar en cualquier circunstancia, y a José y Mari Carmen que me han acogido como a uno más. A mi sobrina Claudia, que nunca para de sorprenderme y que espero no lo haga nunca, y a mi sobrino Aday que está de camino y que en breve estará con nosotros.

Gracias a todos vosotros y sobre todo, gracias a ti, Yoli, por estar siempre a mi lado, por tu apoyo incondicional y perdonar mis defectos. Sabes que eres lo más importante para mí.

Gracias.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN DE LA TESIS	3
1.2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS RELACIONADOS CON LA TESIS: NANOTECNOLOGÍA	3
1.3. APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA	7
1.4. PRINCIPALES PROBLEMAS DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	18
1.4.1. TOXICIDAD	18
1.4.2. AGLOMERACIÓN	21
1.5. ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS.....	22
1.5.1. SEPIOLITA COMO MATRIZ.....	24
1.6. OBJETIVOS.....	31
BIBLIOGRAFÍA.....	32

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	43
2.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	43
2.3. ANÁLISIS QUÍMICO	43
2.4. SUPERFICIE ESPECÍFICA.....	44
2.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)	45
2.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	45
2.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	45
2.8. ELIPSOMETRÍA.....	46
2.9. INDENTACIÓN VICKERS.....	48
2.10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	50
2.10.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA	50
2.10.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	50
2.10.3. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (MET)	51

II

2.11. DESGASTE.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	57

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS OXÍDICAS, METALES Y

DOBLES DEPOSICIONES SOBRE SEPIOLITA

3.1. PROCESO DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS	61
3.1.1. OPTIMIZACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA EN LA SEPIOLITA	63
3.1.2. PROCESO DE INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN SEPIOLITA ..	66
3.1.2.1. Estudio de las muestra de sepiolita con nanopartículas.....	66
3.1.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	71
3.1.3.1. Sepiolita con nanopartículas de Pd.....	71
3.1.4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS OXÍDICAS	73
3.1.4.1. Sepiolita con nanopartículas de ZrO_2	74
3.1.4.2. Sepiolita con nanopartículas de TiO_2	79
3.1.4.3. Sepiolita con nanopartículas de SnO_2	81
3.1.4.4. Sepiolita con nanopartículas de CeO_2	83
3.1.5. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN	85
3.1.5.1. Coprecipitación de metales.....	85
3.1.5.1.1. <i>Sepiolita con nanopartículas de hierro y cobre</i>	86
3.1.5.1.2. <i>Sepiolita con nanopartículas de plata y cobre</i>	91
3.1.5.1.3. <i>Sepiolita con nanopartículas de estaño y cobre</i>	93
3.1.5.1.4. <i>Sepiolita con nanopartículas de zinc y cobre</i>	95
3.1.5.2. Coprecipitación de óxidos	96
3.1.5.2.1. <i>Sepiolita con nanopartículas de TiO_2 y SnO_2</i>	96
BIBLIOGRAFÍA.....	99

CAPÍTULO 4. ESTABILIDAD DE LAS FORMAS POLIMÓRFICAS DE LAS PARTÍCULAS EN SEPIOLITA

4.1. ESTABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS POLIMÓRFICAS.	103
4.1.1. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2	104

4.1.2. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2	109
BIBLIOGRAFÍA.....	114

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-

VIS E IR: FOTOCATÁLISIS

5.1. FOTOCATÁLISIS.....	119
5.2. MUESTRAS UTILIZADAS.....	122
5.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	123
5.4. ENSAYO FOTOCATALÍTICO.....	124
5.5. CARACTERIZACIÓN UV-VIS DE LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B.....	126
5.6. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA IR DE LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B.....	134
BIBLIOGRAFÍA.....	136

CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

6.1. PROPIEDADES ÓPTICAS.....	141
6.2. MEDIDAS EN ABSORBANCIA	146
6.2.1. UV-VIS DE SEPIOLITA-Pd.....	146
6.2.2. UV-VIS DE MEZCLAS DE METALES QUE CONTIENEN COBRE SOPORTADAS EN SEPIOLITA (BRONCE, LATÓN Y PLATA-COBRE).....	149
BIBLIOGRAFÍA.....	154

CAPÍTULO 7. INCORPORACIÓN DE SEPIOLITA CON ÓXIDOS O

METALES A UNA MATRIZ VÍTREA

7.1. INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS A ESMALTES CERÁMICOS A TRAVÉS DE SEPIOLITA.....	159
7.2. EFECTOS ESTÉTICOS EN LOS ESMALTES.....	160

IV

7.2.1. FORMACIÓN DE ESMALTES MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE SEPIOLITA-CU, SEPIOLITA-Fe O SEPIOLITA-Fe/CU A UNA FRITA	161
7.2.1.1. Preparación del esmalte.....	163
7.2.1.2. Estudio mediante difracción de rayos X.....	167
7.2.1.3. Estudio mediante microscopia óptica.....	168
7.2.1.4. Estudio mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	170
7.2.1.5. Estudio mediante MEB.....	171
7.2.1.6. Estudio mediante MET.....	172
7.2.1.7. Propiedades ópticas de la superficie del esmalte	174
7.2.1.8. Mecanismo de formación del esmalte.....	177
7.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES EN ESMALTES.....	182
7.3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	182
7.3.1.1. Difracción de rayos X.....	183
7.3.1.2. Microscopia de calefacción.....	184
7.3.1.3. Estudio microestructural mediante MEB.....	184
7.3.2. DUREZA VICKERS.....	188
7.3.3. TENACIDAD.....	189
7.3.4. MEJORA DE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS EN ESMALTES	190
7.3.4.1. Aumento de la concentración de sepiolita	191
7.3.4.2. Aumento de la concentración de circonita en sepiolita	194
7.3.4.3. Mecanismo de desgaste	198
7.3.5. PROPIEDADES ÓPTICAS	200
BIBLIOGRAFÍA.....	205

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

8.1. CONCLUSIONES	211
PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA	215

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN DE LA TESIS

La principal motivación de esta tesis es el desarrollo y puesta a punto de un proceso de obtención de grandes cantidades de nanopartículas con distintas propiedades, en función de su naturaleza de modo que se manipulen con facilidad y seguridad al ser incorporadas homogéneamente en distintas matrices (cerámicas, vítreas, poliméricas o cementicias). Además, estas partículas tienen que poderse obtener con una alta reproducibilidad y a un bajo coste de manera que puedan ser utilizadas en aplicaciones cotidianas de gran consumo.

Uno de los retos más importantes que se plantean en esta tesis consiste en evitar la aglomeración de las nanopartículas una vez formadas, ya que de este modo pierden sus propiedades características. Además, en el caso de los metales, estos sufren procesos de oxidación si no están protegidos, por lo que prácticamente todos los métodos existentes dedican un gran esfuerzo para proteger las nanopartículas de manera que se eviten estos fenómenos.

En la actualidad, no existen muchas empresas que comercialicen productos nanométricos de forma reproducible en suficientes cantidades. Este tipo de partículas se encuentran disponibles en forma de polvo seco o dispersiones líquidas¹⁻⁴. Sin embargo, el coste es muy alto y, en el caso de las suspensiones que tienen por objetivo mantener el tamaño nanométrico, tienen que estar en una concentración muy pequeña por lo que el rendimiento obtenido es muy bajo.

En la presente tesis se pretenden paliar estos inconvenientes mediante un proceso de síntesis de nanopartículas en una arcilla de estructura fibrosa (sepiolita), así como su uso en distintas aplicaciones.

1.2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS RELACIONADOS CON LA TESIS: NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología se define como el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y el conocimiento de las relaciones entre las

propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones del material. Se refiere a materiales o estructuras en escala nanométrica, es decir, por debajo de 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$).

El empleo de nanopartículas, debido a las inusuales características que presentan, está suponiendo una revolución en las tecnologías modernas. La posibilidad de disminuir el tamaño de las partículas hasta la escala nanométrica, da la oportunidad de fabricar materiales que mejoran notablemente las características de los actuales. Sin embargo, el desarrollo de estos nuevos dispositivos se ha visto limitado debido a la falta de una disponibilidad de nanopartículas en cantidades a escala industrial así como de métodos de caracterización de estos materiales.

Estas nanopartículas ya se utilizaban en la antigüedad, como se pueden observar en numerosas piezas en las que se incorporaban por ejemplo nanopartículas de cobre y de plata en cerámica para obtener lustres que datan del siglo IX⁵⁻⁸, o la incorporación de nanopartículas de oro a vidrieras para dar lugar a distintas tonalidades de colores⁹ (Figura 1.1). En la actualidad, la nanotecnología es un campo de frontera que requiere de conocimientos de Física, Química, Biología, Ingeniería etc., para poder obtener un mayor rendimiento de las aplicaciones a las que van destinadas estas partículas.



Figura 1.1. Lustre obtenido en una cerámica de Manises en el siglo XV (A), y vidriera (B) que contienen nanopartículas metálicas.

Según el método de obtención del material nanoestructurado, este se puede dividir en “*top-down*” que consiste en diseñar y miniaturizar el tamaño de estructuras para obtener a nano escala sistemas funcionales y “*bottom-up*”, que se centra en la construcción de estructuras y objetos a partir de sus componentes atómicos y moleculares.

Asimismo los nanomateriales pueden clasificarse según su número de dimensiones:

- Nanomateriales 1D. Los materiales con una dimensión en la escala del nanómetro suelen ser películas delgadas o revestimientos de superficies, donde se incluyen los circuitos integrados. Las películas delgadas pueden ser depositadas por diversos métodos¹⁰.
- Nanomateriales 2D. Estos nanomateriales poseen dos dimensiones en la escala nanométrica. Estos incluyen nanohilos y nanotubos que se pueden usar como nanodispositivos electrónicos.
- Nanomateriales 3D. Son los materiales que tienen una escala nanométrica en las tres dimensiones del espacio. Estos incluyen coloides, y las nanopartículas libres con morfologías diferentes¹¹.

Esta tesis se centra, principalmente, en este tercer tipo de nanomateriales, las nanopartículas. La síntesis de estas nanopartículas puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de técnicas donde cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas.

Entre los diferentes métodos que utilizan la aproximación “*top-down*”, la activación mecánica¹² es uno de los más representativos y consiste en la reacción química de los componentes de una mezcla mediante una molienda energética. Con este proceso se pueden obtener gran cantidad de material pero, sin embargo, se obtiene una alta aglomeración de las partículas y valores muy altos de contaminación. Otro método que utiliza esta estrategia de procesamiento es la fotolitografía, que es un proceso usado en la fabricación de circuitos integrados que remueve selectivamente partes de una película (o la masa de un sustrato). Se utiliza luz para transferir una imagen geométrica con la ayuda de un reactivo químico sensible a la luz por un sustrato. Una serie de tratamientos químicos graban entonces la imagen en el material inferior que es fotoresistente.

Dentro de los métodos “*bottom-up*” cabe destacar los procesos de síntesis en coloides y en fase gaseosa. En esta última, las nanopartículas se forman en fase gas y después se depositan en un sustrato para evitar los problemas de coalescencia. Para

formar la fase gas se utilizan distintas técnicas como ablación láser¹³, deposición por haces de iones¹⁴, evaporación térmica, láser pirólisis¹⁵ o mediante crecimiento epitaxial físico o químico por fase vapor¹⁶⁻¹⁸. La ventaja que proporcionan estas técnicas, viene dado por la versatilidad que supone poder utilizar cualquier tipo de precursor ya sean metales, óxidos, carburos, etc. Esto es posible porque el tamaño del cúmulo obtenido no depende del precursor utilizado. Sin embargo, estas técnicas también tienen sus inconvenientes como pueden ser la homogeneización en el sustrato, la formación de microgotas que hace aumentar el tamaño de las nanopartículas, la desorción de los gases o la contaminación.

Los procesos utilizados más ampliamente, son lo que tienen lugar mediante vía húmeda en suspensiones coloidales, donde se obtienen las nanopartículas realizando una descomposición térmica o hidrotermal del precursor¹⁹. Aunque con este proceso se puede controlar el tamaño de partícula y su morfología, el coste de los materiales de partida suele ser muy alto²⁰. Además, estos procesos requieren de una matriz o de un surfactante en el caso de suspensiones, para evitar la aglomeración de las partículas. Este último caso se obtiene mediante la modificación superficial de las nanopartículas en un líquido acuoso u orgánico de manera que formen una suspensión o pasta. Este tipo de aditivos químicos (surfactantes, dispersantes) permite obtener dispersiones uniformes y estables de partículas. Los surfactantes son compuestos que poseen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, lo que les permite situarse en la interfase de las partículas con el medio. La parte hidrofílica o polar, contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y de la otra parte, un grupo apolar compuesto en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. En ciertos casos particulares, la parte apolar puede ser una cadena de silicona o de polióxido de propileno. La parte polar tiene afinidad por los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad para los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas, o simplemente está repelida por el agua. En muchos casos, el inconveniente que presenta el método anterior es su bajo rendimiento, ya que la concentración de nanopartículas necesaria para estabilizar la suspensión es mucho menor que para partículas de mayor tamaño lo que hace que se trate, en general, de

procesos con un elevado coste. Los desafíos clave para la fabricación de nanopartículas, están relacionados con el coste efectivo del escalado para obtener cantidades industriales y un control preciso del tamaño de estas partículas.

1.3. APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA

Debido a sus propiedades, los materiales de tamaño nanométrico presentan un gran campo de aplicación en diferentes sectores. A continuación se muestran algunos ejemplos.

- *Sector de microelectrónica:* En este sector se ha conseguido una miniaturización de distintos componentes como transistores, capacitancias, ventanas de contacto y conexiones durante los últimos años. Estos logros se han alcanzado principalmente por los avances en la litografía submicrométrica. En la actualidad hay aparatos electrónicos que poseen dispositivos de 30 nm^{21,22}. Esta disminución del tamaño, provoca que en un mismo espacio aumente el número de componentes para los circuitos integrados cumpliendo la ley de Moore²³, la cual indica que aproximadamente el número de componentes se duplica cada 12 meses. Las dimensiones mínimas que hoy se manejan en los chips, suponen la aparición de efectos ligados a la estructura atómica de los materiales semiconductores utilizados, tales como efectos cuánticos, adecuación de los materiales utilizados o elevadas corrientes de fuga relacionados a las mínimas dimensiones. Para evitar esta limitación, se está investigando en nuevas soluciones como pueden ser la litografía de UV extrema^{24,25} o de rayos X²⁶.
- *Sector energético:* Estos materiales abren nuevas oportunidades en los mercados de la energía solar como una mayor eficiencia de conversión, la reducción de costes por vatio, flexibilidad de los materiales y un menor peso de las células solares. También pueden usarse en la producción y almacenamiento de energía mediante el desarrollo de pilas de combustible, debido a su reactividad y a su mayor superficie específica con respecto a las mismas partículas de tamaño micrométrico²⁷. Las pilas de combustible que utilizan nanopartículas, se

clasifican por el tipo de electrolito empleado²⁸. Los distintos tipos son: pilas de membrana polimérica que utilizan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono con un catalizador de platino; pilas de combustible de metanol directo, que funcionan con este alcohol puro y mezclado con vapor de agua suministrado directamente al ánodo de la pila; células alcalinas que utilizan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo; pilas de combustible de carbonato fundido, que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonato fundidas y dispersas en una matriz cerámica porosa de óxido de litio-aluminio²⁹; y pilas de combustible de óxido sólido que usan como electrolito un componente de cerámica duro y no poroso^{30,31}.

- *Sector alimentario*: la nanotecnología puede ser aplicada en el envasado, el procesamiento, la seguridad y la producción de los alimentos. Un proceso de recubrimiento con un nanocompuesto puede mejorar el envasado de alimentos debido a la posibilidad que ofrece para incorporar agentes antimicrobianos directamente en la superficie de la película revestida, y aumentar o disminuir la permeabilidad de gas requerida para los diferentes productos. También puede mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la temperatura. Actualmente, se están llevando a cabo muchos desarrollos de dispositivos para envases basados en nanopartículas que permitan la detección de productos químicos y sustancias biológicas. Esto se podría utilizar para detectar cambios bioquímicos en los alimentos producidos por su deterioro o por la presencia de microorganismos patógenos, y que se pueda extender a la totalidad de la cadena alimentaria en el futuro pudiendo utilizar un sistema inteligente de envasado^{32,33}.
- *Sector de la automoción*: el empleo de este tipo de materiales es bien conocido en este sector. Así, desde los primeros trabajos³⁴ realizados por el grupo de investigación de Toyota a finales de los años 1980 y principios de los 1990, donde se incorporaron pequeñas cantidades de unos silicatos laminares como nanocargas a una matriz de poliamida obteniéndose mejoras significativas de las

propiedades mecánicas y térmicas de la matriz, se han continuado realizando estudios con el objetivo principal de reducir peso y mejorar las propiedades mecánicas de las piezas. Una propiedad muy buscada es la ligereza de sus componentes, y por ello algunas marcas de este sector han introducido nanomateriales tales como nanoarcillas en polímeros termoplásticos que han conseguido disminuir su peso de manera considerable. De igual modo, se están utilizando nanopartículas de TiO_2 para obtener superficies autolimpiables en cristales y espejos³⁵⁻³⁷. El empañamiento de los espejos y vidrios es debido a la formación de pequeñas gotitas que se forman cuando el aire húmedo se enfría en la superficie. Estas gotas con un tamaño desde el micrómetro hasta el milímetro tienden a dispersar la luz haciendo que la visibilidad empeore. Además, estos materiales se aplican como recubrimientos nanométricos en pinturas para mejorar sus propiedades de desgaste, además de mejorar su resistencia a los arañazos, y proteger superficies metálicas de la corrosión. Así, por ejemplo, nanopartículas de negro de humo con un tamaño de entre 10 y 500 nm incorporada en un polímero se utilizan para el reforzamiento de los neumáticos de los coches para obtener una mayor durabilidad, agarre en las curvas y una menor distancia de frenado³⁸.

- *Sector medioambiental:* las nanopartículas pueden lograr beneficios para el medio ambiente tanto en los procesos de fabricación como en los productos. En este sentido, los nanomateriales pueden sustituir a los materiales convencionales que requieren una mayor cantidad de materia prima, consumen más energía en la producción o son conocidos por sus daños al medio ambiente. Las partículas de TiO_2 , se pueden utilizar en la purificación de aguas hasta llegar a potabilizarla para consumo humano debido a que los compuestos intermedios obtenidos no son tóxicos^{39,40}. Otra de las ventajas de la utilización de este material es la necesidad de utilizar únicamente el componente fotocatalítico y la luz ya sea natural o artificial, que es menos costoso que los métodos de oxidación utilizados normalmente (UV/O_3 , $\text{UV/H}_2\text{O}_2$) en este tipo de tratamientos. Los contaminantes se acumulan en los filtros de carbón activo y con el tiempo los filtros se saturan perdiendo su función. Utilizando filtros que contengan

materiales fotocatalíticos se pueden descomponer los compuestos orgánicos que se han depositado en el carbón activo⁴¹⁻⁴³, evitando de este modo su saturación y prolongando la vida de este material.

- *Sector de medicina y farmacología:* uno de los sectores donde se están realizando mayores avances es el campo de la medicina. En este sentido, el empleo de nanomateriales supone la posibilidad de utilizar menores concentraciones de material para conseguir la función requerida lo cual repercute en mejorar la calidad de vida de los pacientes. Se han obtenido productos médicos o concernientes a la salud, tanto para el diagnóstico de enfermedades, como la aplicación directa de estos fármacos en los pacientes⁴⁴⁻⁴⁸. Los nanosistemas de liberación de fármacos actúan como transportadores de fármacos a través del organismo, aportando a estos una mayor estabilidad frente a la degradación, y facilitando su difusión a través de las barreras biológicas y, por lo tanto el acceso a las células diana. Otra aplicación, es la eliminación selectiva de células cancerígenas. Esto se consigue, por ejemplo, dirigiendo nanopartículas magnéticas hacia los vasos tumorales mediante vectores biológicos tales como células dendríticas, y aplicando posteriormente, campos magnéticos alternos generando el calor necesario para destruirlas^{49,50}. Además, se utilizan para la separación y purificación de moléculas biológicas y células, etiquetas fluorescentes biológicas, imagen de agentes de contraste, la ingeniería de los tejidos, las sondas de ADN, biochips a nanoescala, y tecnología microquirúrgica⁵¹.
- *Sector de la construcción:* En este sector se están empezando a incorporar distintas nanopartículas para conseguir morteros y hormigones con ciertas funcionalidades. Así, la incorporación de nanopartículas del tipo del TiO₂, Ag o Cu está permitiendo obtener cementos con propiedades fotocatalíticas o biocidas, respectivamente. Asimismo, pueden evitar la formación del moho responsable de la formación de manchas en las fachadas. De igual modo, se están incorporando nanopartículas de sílice que finamente molida y en presencia de agua, reaccionan a temperatura ambiente con el hidróxido de calcio del

clínker (componente mayoritario) del cemento Portland, para mejorar de forma considerable las propiedades mecánicas y reológicas. Además, se pueden incorporar nanoarcillas como la montmorillonita para aumentar la resistencia ignífuga de los aislamientos de polietileno para cables. En caso de incendio, en la superficie del cable se forma una corteza que no gotea y que, si bien no impide por completo la entrada de oxígeno y la liberación de gases tóxicos, la dificulta en gran medida. También se han introducido nanofibras de carbono en matrices cementicias para poder detectar el índice de deformación de la estructura. El procedimiento se basa en el cambio que se produce en la resistencia eléctrica del material con adición de nanofibras de carbono, al ser sometida a tensiones. Cuando este es sometido a una compresión, la resistencia de contacto entre la matriz cementicia y la nanofibra disminuye y esto provoca un descenso de la resistencia eléctrica global en la dirección del esfuerzo.

- *Sector cosmético:* hay productos para el cuidado personal que contienen nanoarcillas como la montmorillonita o nanopartículas del tipo del dióxido de titanio u óxido de cinc como cremas hidratantes, perfiladores de ojos, barras de labios, maquillaje fundaciones, jabones, protectores solares⁵², rimel, esmalte de uñas. Además, se han introducido nanopartículas de plata, por su acción bactericida, en productos tales como cepillos de dientes y desodorantes.
- *Ferrofluidos:* Este tipo de fluidos, responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en su comportamiento reológico. Se utilizan como amortiguadores magnetoreológicos, que puede tener una respuesta muy rápida y de este modo controlar de forma más efectiva las vibraciones⁵³. También pueden ser utilizados como lubricantes en discos magnéticos, como unidades de refrigeración magnética o como sellos magnéticos⁵⁴.
- *Sensores:* Estos nanomateriales se emplean en distintos tipo de sensores. De este modo, por ejemplo, las nanopartículas de plata, oro y cobre se utilizan para la amplificación de la señal Raman (SERS)⁵⁵ e infrarrojo (SEIRA)⁵⁶ y los nanotubos de carbono y las nanopartículas de paladio se emplean en sensores los

de H_2 . Este tipo de sensores pueden ser utilizados para detectar las fugas de los coches que funcionen con H_2 como combustible ^{57,58}. Debido a su pequeño tamaño, nanosensores, nanosondas y nanosistemas, están revolucionando los campos de los análisis químicos y biológicos, para permitir el análisis rápido de múltiples sustancias in vivo. Las nanopartículas tienen numerosas aplicaciones funcionales que pueden ser electrónicas, ópticas y magnéticas, y que pueden ser movilizadas para detectar moléculas biológicas como por ejemplo, péptidos, proteínas o ácidos nucleicos. De este modo, estos sensores, se han desarrollado para detectar y amplificar las diferentes señales ⁵⁹.

- *Sector aeroespacial:* Un claro ejemplo del uso de nanomateriales en este sector son los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono mezclados con un polímero pueden servir como un material auto-reparable de las fisuras en las alas de los aviones. Esto se consigue enviando una carga eléctrica de corta duración para calentar los nanotubos y fundir el polímero que fluye hacia la fisura reparandola⁶⁰. Asimismo, este material le confiere una mayor resistencia mecánica y una mayor protección contra los rayos que impactan en el fuselaje debido a su mayor conductividad⁶¹.
- *Sector de pinturas:* El uso de nanomateriales en este sector tiene por objetivo, por un lado, potenciar los colores de los pigmentos al reducir su tamaño, lo cual supone la necesidad de una menor cantidad de material lo que repercute no solo en el coste de la pintura si no que también en el acabado superficial de esta, y por el otro, dotar a la pintura de nuevas funcionalidades como pueden ser las biocidas (a partir de nanopartículas de origen inorgánico, mucho más estables y resistentes que los biocidas orgánicos de uso cotidiano), magnéticas, ignífugas, fotocatalíticas e incluso estéticas (debido a la aparición de fenómenos del tipo de iridiscencias). Un ejemplo de este tipo de materiales en el sector de pinturas son las tintas especiales utilizadas como medida de seguridad en billetes y cheques bancarios⁵⁴. En esta aplicación en concreto se emplean distintos tipos de tintas (magnéticas constituidas por nanopartículas de magnetita y de maghemita⁶² y ópticas debido a la presencia de nanopartículas del tipo de la plata, el oro y el

cobre) como control para los distintos niveles de seguridad. Por otro lado, nanopartículas de TiO_2 se están empleando en la formulación de pinturas, para obtener superficies autolimpiables, las cuales degradan la materia orgánica mediante fotocátalisis utilizando la luz solar. Las partículas de polvo que normalmente se pegan a la película de grasa en las superficies formando una capa de suciedad, pueden limpiarse fácilmente por ejemplo con la lluvia.

- *Sector textil:* Las nanopartículas están siendo empleadas para, además de mejorar las propiedades estructurales de los tejidos (mecánicas, térmicas y barrera a gases), incorporar nuevas funcionalidades del tipo de anteriormente indicadas (estéticas, biocidas, ignífugas, magnéticas o fotocatalíticas). Además, el empleo de estas nanopartículas permite reducir la concentración necesaria para conseguir la funcionalidad buscada (con respecto a las micropartículas), evitando problemas de procesado de los hilos y mejorando su acabado superficial. Por ejemplo, se ha conseguido un tejido con una propiedad impermeable obtenido mediante la fabricación de “nanopelos” de hidrocarburos que se añaden para crear un efecto de piel de melocotón, sin que mermen las propiedades originales de las fibras. Los espacios entre estos nanopelos son inferiores al del tamaño de una gota de agua, pero superiores al de las moléculas de agua, por lo que, ejerciendo presión el agua podría atravesar el tejido⁶³⁻⁶⁵. De igual modo, se han obtenido prendas que no se arrugan introduciendo resinas con nanopartículas de TiO_2 o nanosílice para mantener sus propiedades, tejidos bactericidas⁶⁶⁻⁶⁸ introduciendo nanopartículas de Ag, TiO_2 y ZnO o tejidos que evitan la formación de electricidad estática, usando semiconductores para disiparla⁶⁹.
- *Sector de defensa:* Se están estudiando estos materiales para su utilización en nanosatélites lo que permite disminuir su tamaño y su peso, ya que un satélite convencional pesa sobre 1500 Kg mientras que un nanosatélite pesa sobre 22 Kg. Debido a su pequeño tamaño, pueden moverse en formación para mejorar la resolución del radar, lo que además disminuye la vulnerabilidad del sistema porque se podría obtener una señal similar aunque no estuviese operativo uno o

varios de estos nanosatélites⁷⁰. También se pueden construir robots que pueden reconocer el terreno mediante la utilización de nanosensores o utilizarse como armas letales. Por otro lado, a la vista de las propiedades mecánicas obtenidas con lo nanomateriales, especialmente en el caso de los materiales cerámicos, este tipo de nanopartículas se están empezando a utilizar para mejorar ciertos materiales destinados a la protección como por ejemplo, en recubrimientos antibalas. Además, materiales como los nanotubos de carbono permiten mejorar las propiedades como las mecánicas o eléctricas reduciendo el peso de las piezas o equipos.

Ejemplos de nanotecnología aplicada en estos diversos sectores, se muestran en la Figura 1.2.

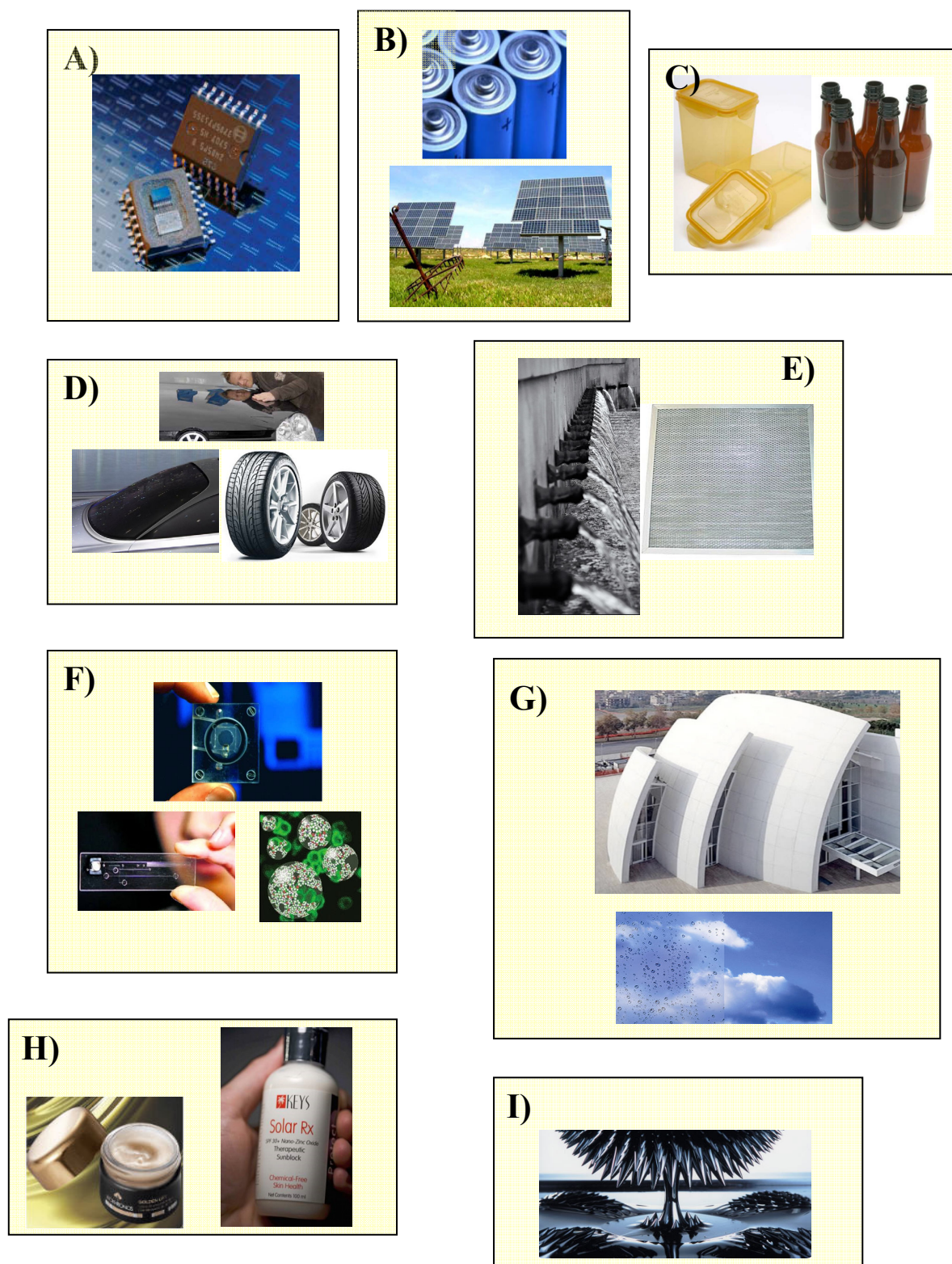


Figura 1.2. Ejemplos de aplicación de nanotecnología en los distintos sectores: microelectrónica (A), energético (B), alimentario (C), automoción (D), Medio Ambiente (E), medicina y farmacología (F), construcción (G), cosmético (H), ferrofluidos (I), sensores (J), aeroespacial (K), pinturas (L), textil (M) y defensa (N).

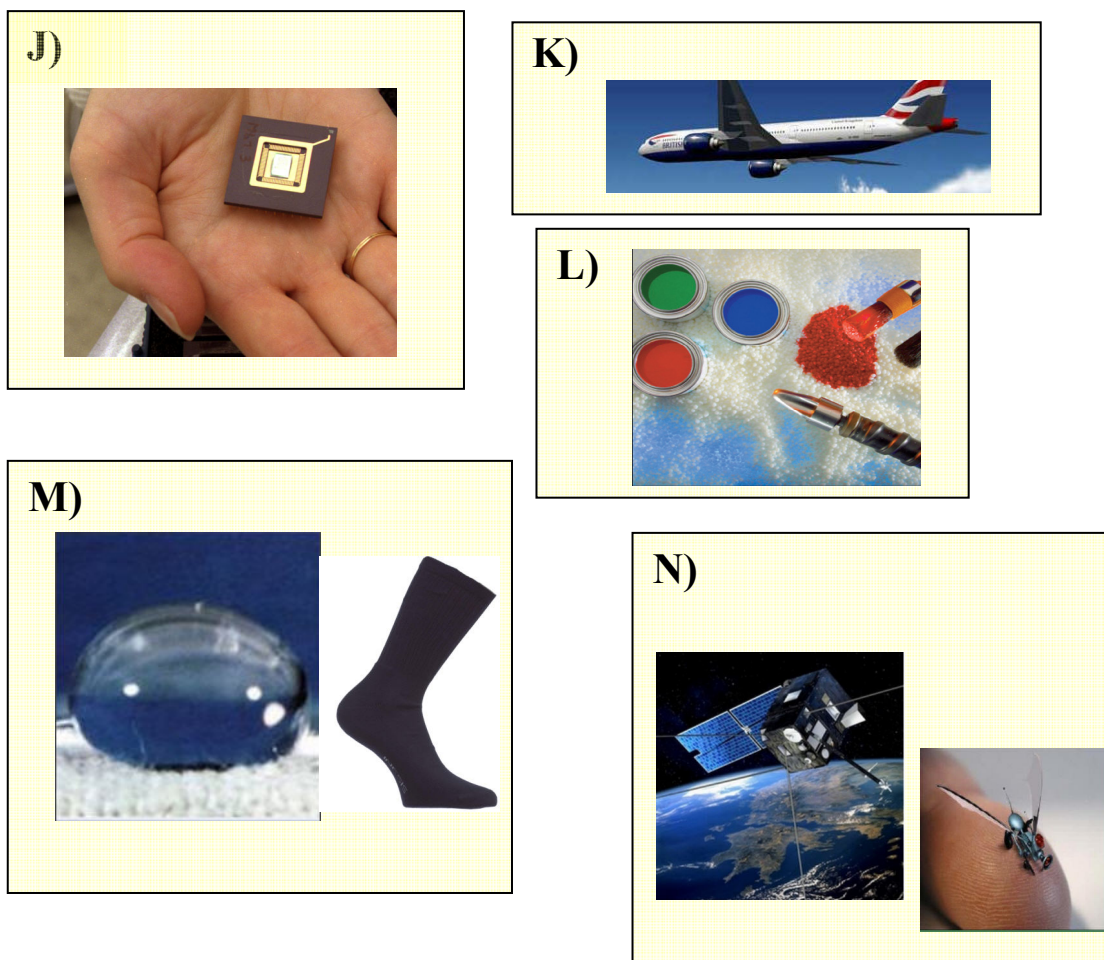


Figura 1.2. (Continuación)

Como se observa en la Figura 1.3, los productos comerciales que se basan en la nanotecnología están aumentando en los últimos años, llegando en la actualidad hasta casi hasta 1100 productos.

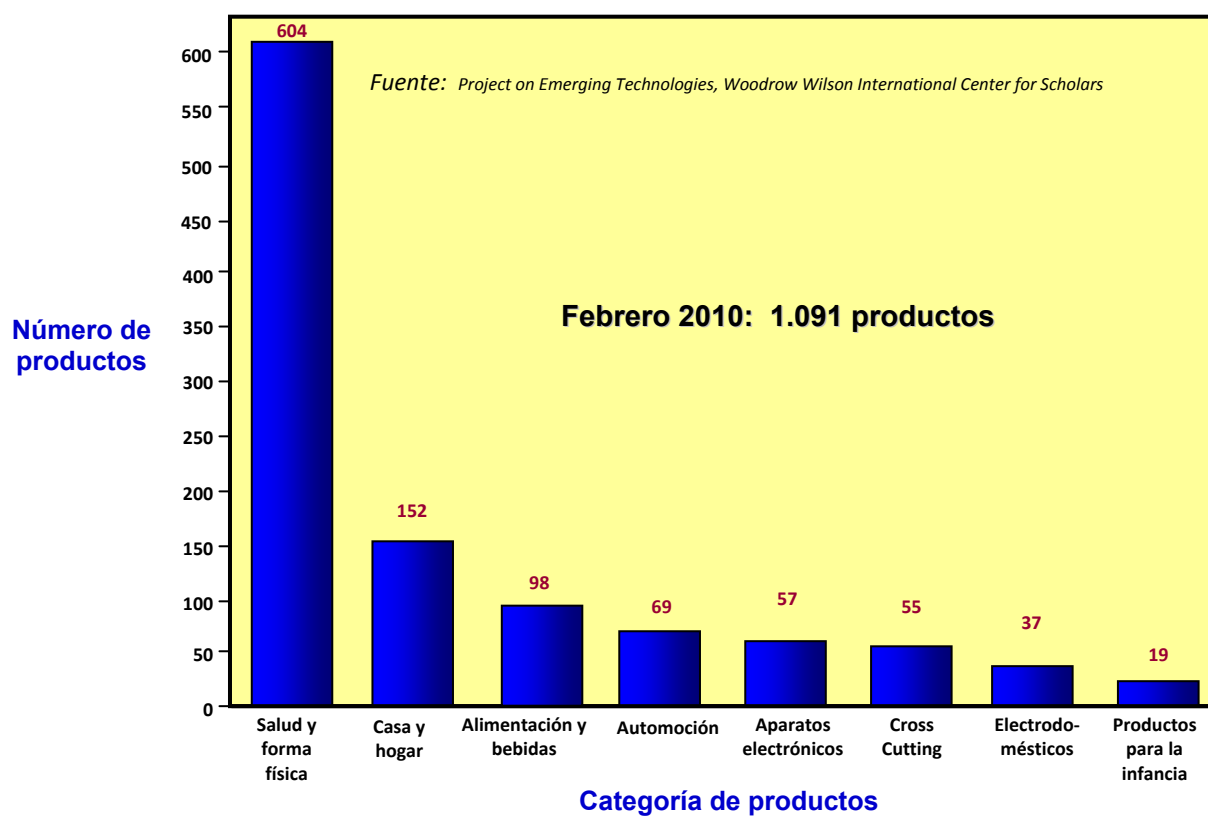


Figura 1.3. Productos comerciales que usan la nanotecnología

De este modo la producción de nanopartículas ha aumentado a lo largo de los años, y se cree que durante los próximos años va a continuar creciendo. Como se recoge en la tabla 1.1, se espera que la mayoría de estas, sufran un importante incremento de producción en el año 2020, aunque será variable en función de la aplicación a desarrollar.

Aplicación	Nanomaterial/dispositivo	Producción global estimada (Tn/año)	
		2010	2020
Estructural	Cerámica, catalizadores, películas y recubrimientos, materiales compuestos, metales	1000	$10^4 - 10^5$
Cuidado de la piel	Óxidos de metales (TiO_2 , ZnO)	1000	1000
Tecnologías de información y comunicación	Nanoelectrónica, los materiales optoelectrónicos y emisores de luz orgánicos.	100	>1000
Bioteología	Nanocompuestos, encapsulados como marcadores de diagnóstico, biosensores, y productos administradores de fármacos.	1	10
Medio ambiente	Nanofiltración	100	$10^3 - 10^4$

Tabla 1.1. Producción mundial estimada para nanomateriales

1.4. PRINCIPALES PROBLEMAS DE LAS NANOPARTÍCULAS

El pequeño tamaño y la gran superficie específica que tienen estas partículas, les confiere una gran reactividad que puede llegar a ser perjudicial para la salud y el medioambiente. Esta reactividad también es la responsable de su alta tendencia a la aglomeración.

1.4.1 TOXICIDAD

Décadas después de su aparición en laboratorios y en productos de consumo, algunos científicos están comenzando a preguntarse si las partículas nanométricas, deben ser investigadas por sus posibles impactos negativos en la salud y el ambiente⁷¹⁻⁷⁵. A consecuencia de esto, se ha introducido una nueva política sobre sustancias químicas de la Unión Europea, REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), que tiene como objetivo garantizar un alto nivel de protección de la salud y el medio ambiente, así como acentuar la innovación en compuestos químicos ecológicos^{76,77}. REACH entró en vigor el 1 de junio de 2007, y esta nueva normativa sustituye alrededor de otras 40 normativas y directivas europeas existentes para

proporcionar un único sistema de regulación de los compuestos químicos y de una forma más organizada.

Además, en relación con las nanopartículas, hay que tener en cuenta que en una sustancia que contenga nanopartículas, éstas normalmente no se encuentran monodispersas. Esto hace que sea aún más difícil evaluar con precisión los parámetros de la nanoescala, especialmente cuando se considera la dosis de los estudios toxicológicos. En este sentido, puede suponerse que un agregado de nanopartículas, que puede tener dimensiones medido en micras en lugar de nanómetros, se comportan de manera diferente a las nanopartículas de modo individual, pero al mismo tiempo, no hay razón para esperar que el conjunto se comporte como una partícula de gran tamaño. Del mismo modo, se podría esperar que el comportamiento de las nanopartículas dependa de su solubilidad y la susceptibilidad a la degradación y no de que su composición química ni tamaño de partícula se mantengan constantes en el tiempo.

Un factor que hay que tener en cuenta cuando se manipulan nanopartículas, es que estos nanomateriales pueden ser igual o más perjudiciales que las partículas o fibras de escala no nanométrica del mismo material⁷⁸. Esto se puede explicar debido a que por su pequeño tamaño y a su elevada reactividad superficial, pueden infiltrarse de modo general en el cuerpo humano mediante los pulmones⁷⁹⁻⁸³, penetrar por contacto con la piel, y mediante el tracto gastrointestinal. Los nanomateriales inhalados, dependiendo de su tamaño, forma y composición química, son capaces de penetrar y depositarse en los diferentes compartimentos del aparato respiratorio, en la región extra-torácica incluyendo la boca, fosas nasales, la laringe y la faringe; la región traqueo-bronquial, de la tráquea a los bronquios; y la región alveolar que comprende los bronquiolos y los alvéolos⁸⁴ tal y como se muestra en la Figura 1.4.

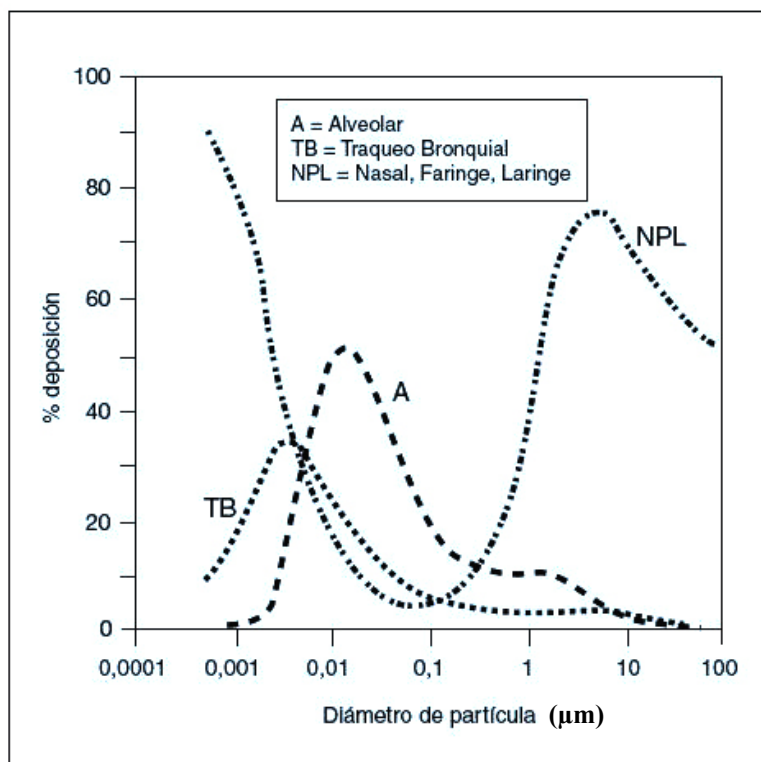


Figura 1.4. Fracciones de entrada por vía inhalatoria de las nanopartículas.

Este tipo de partículas pueden penetrar a través de los folículos pilosos, donde los constituyentes de las partículas pueden disolverse en condiciones acuosas y penetrar a través de la piel. Por otro lado, hay que tener en cuenta que, dado que la penetración directa a través de la piel ha estado descrita para partículas con un diámetro de 1 μm , es razonable pensar que las nanopartículas penetrarán con mayor facilidad.

Una vez introducidas en el cuerpo pasan al torrente sanguíneo, linfático y al sistema nervioso sirviéndoles como vehículo para llegar a muchos tejidos y órganos^{85,86}, incluido el cerebro⁸⁷. La clave para entender su toxicidad viene dada por su pequeño tamaño, menor que las células y órganos, lo que les permite acceder a estas estructuras biológicas básicas, trastornando su normal funcionamiento⁸⁸.

Con el fin de entender y clasificar los mecanismos de toxicidad de las nanopartículas, se necesita información sobre la respuesta de los seres vivos a la presencia de las nanopartículas teniendo en cuenta los parámetros anteriormente indicados (tamaño, forma, superficie y composición química en masa), así como el

destino de las nanopartículas que son objeto de procesos de desplazamiento y degradación. La ruta de acceso típica en el órgano y / o célula, que puede ser el resultado de la difusión o el transporte intracelular activa, también es importante. No se encuentra disponible mucha información sobre estos aspectos, y esto implica que hay una necesidad urgente de datos acerca del comportamiento de las nanopartículas⁷⁸.

1.4.2. AGLOMERACIÓN

El principal problema en la síntesis de nanopartículas es la posterior aglomeración de las nanopartículas debido a su gran superficie específica⁸⁹⁻⁹² (Figura 1.5). Esto sucede porque las partículas nanométricas que están, por ejemplo, en una suspensión coloidal tienen un tamaño similar a la doble capa y a que poseen un valor muy alto en la relación superficie/volumen⁹³. En este sentido, las fuerzas de Van der Waals pueden dar lugar a enlaces débiles que hace que aumente el tamaño de las partículas por la aglomeración. Como consecuencia de esto, las propiedades únicas que poseen estas partículas debido a que su tamaño es inferior a la longitud característica que rige dichas propiedades, se pierden con la coalescencia de estas.

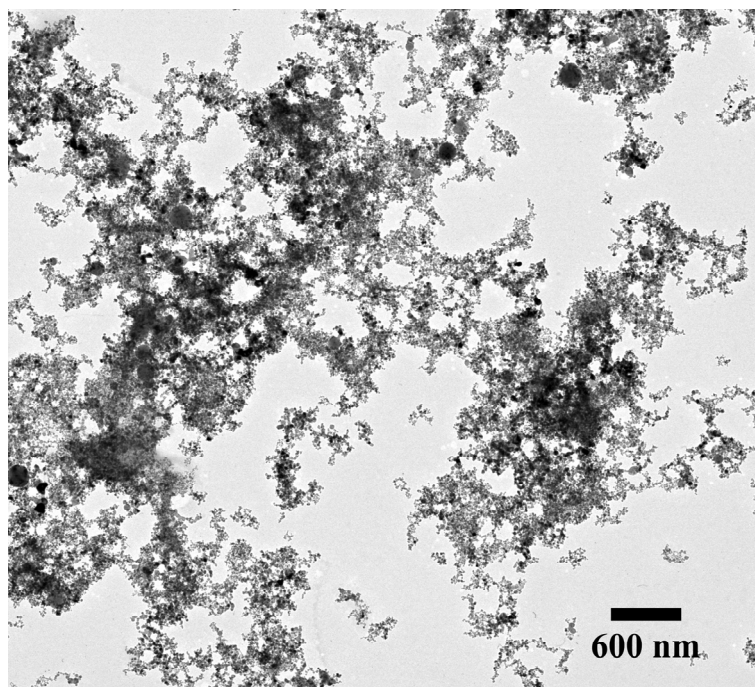


Figura 1.5. Aglomeración de un pigmento nanométrico comercial.

Un método para evitar la aglomeración y los problemas de salud derivados de la posible toxicidad de las nanopartículas, es soportarlas⁹⁴⁻⁹⁷ o embeberlas⁹⁸⁻¹⁰⁵ en una matriz y así facilitar su manipulación en las diferentes etapas del procesamiento de los materiales. Debido a esto, el empleo de una matriz con una elevada superficie específica que permita la obtención de nanopartículas de distinta naturaleza, tanto metálicas como oxídicas y aleaciones monodispersas donde se evite la aglomeración de las partículas, resulta de gran interés.

1.5. ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS

La formación de estructuras jerárquicas supone una alternativa para evitar los problemas asociados al tamaño de las nanopartículas. Estas estructuras, son conjuntos de unidades moleculares o agregados que se incrustan o entrelazada con otras fases de mayor tamaño. Estas arquitecturas de múltiples niveles son capaces de conferir propiedades únicas a la estructura lo que implica un gran interés en el campo de la nanotecnología. Este tipo de sistema multiescala, se pueden preparar a partir de metales, cerámica, polímeros, o de híbridos de las diversas clases de estos materiales. Como ejemplos de estos materiales se pueden encontrar Al_2O_3 y ZrO_2 , que se utilizan para precipitar en su superficie partículas de YAG, ZrO_2 nanométrica (utilizando como soporte Al_2O_3), níquel o plata¹⁰⁶. Muchos ejemplos de materiales que utilizan este tipo de estructuras se encuentran en la naturaleza, y las propiedades únicas que exhiben, surgen de una organización jerárquica precisa sobre una amplia gama de escalas de longitud¹⁰⁷. Como ejemplo concreto de la jeraquización en la naturaleza, se puede encontrar que los dedos de las patas de la salamandresa o gecos que son reptiles de la familia de los *gekkonidae*, que contienen cientos de miles de fibras y cada una de ellas se ramifica cerca del extremo en cientos de fibrillas¹⁰⁸. Estas fibrillas se unen al sustrato mediante fuerzas de Van der Waals¹⁰⁹, permitiéndolos correr por los techos, en superficies húmedas o secas, rugosas o lisas, y ser capaz de soportar fuerzas muy elevadas sin despegarse del sustrato (Figura 1.6).

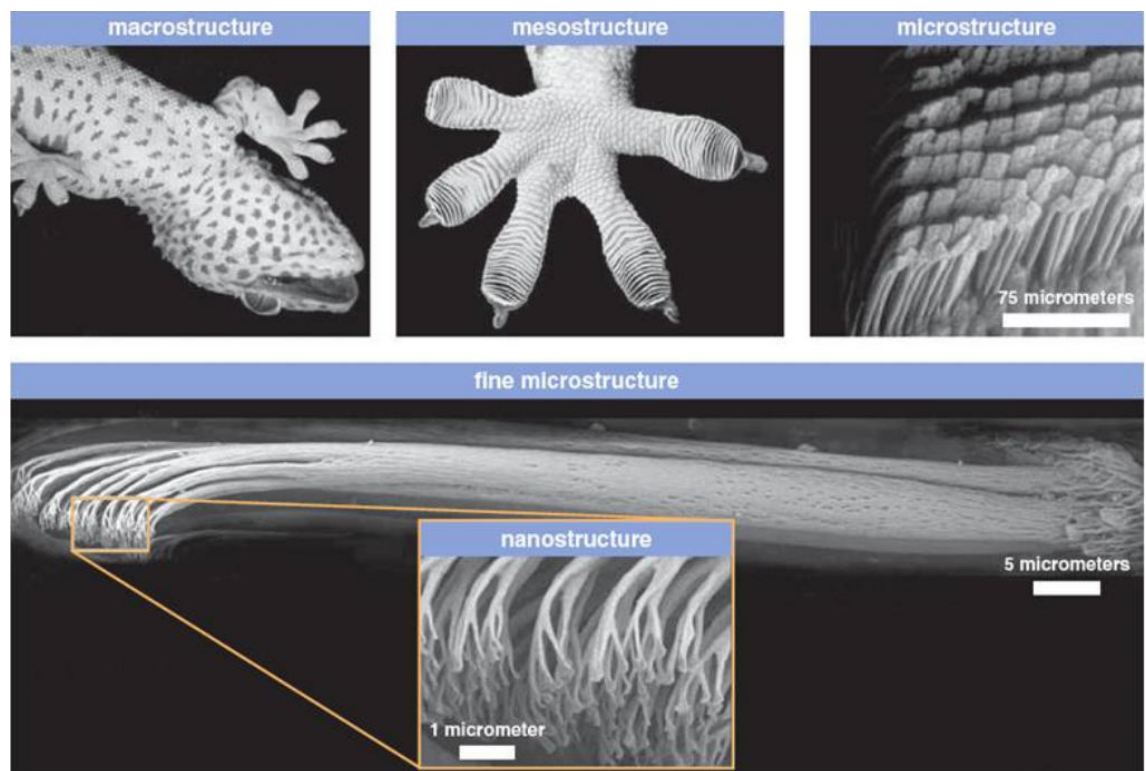


Figura 1.6. Geco utilizado como ejemplo de estructuras jerarquizadas.

Para obtener una organización en la nanoescala es necesario un autoensamblaje de los constituyentes, donde inicialmente los materiales más pequeños están asociados a estructuras más complejas que están integradas en el siguiente nivel de la jerarquía¹¹⁰. Este esquema continúa hasta que el último nivel es alcanzado (Figura 1.7).

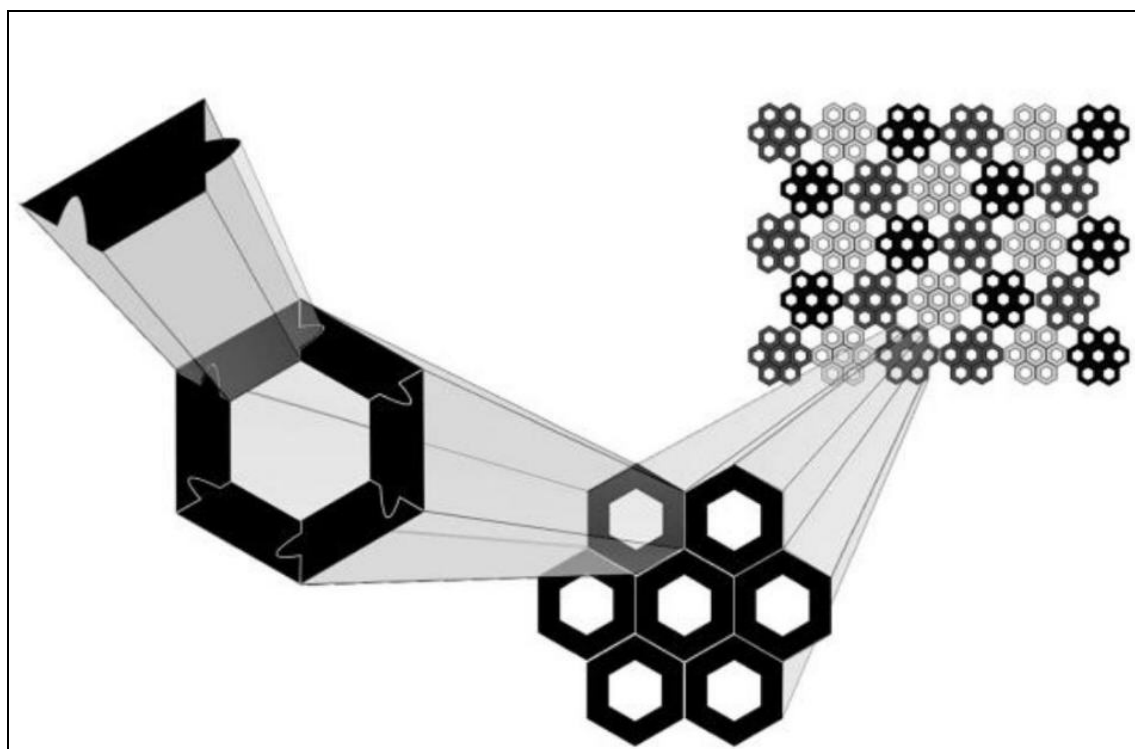


Figura 1.7. Esquema de una estructura jerárquica

La introducción de nanopartículas en matrices, provoca la mejora de propiedades de este material o incluso pueden funcionalizar dichas matrices utilizando una concentración muy baja de partículas dotándolas de nuevas propiedades. Sin embargo, tienden a aglomerarse, por lo que resulta muy difícil obtener una buena dispersión y homogeneización. La pobre dispersión de las nanopartículas y la agregación en la matriz da lugar, o bien a la pérdida de las propiedades o resulta necesaria una mayor concentración de estas partículas para obtener la propiedad buscada, con el consiguiente aumento del coste del compuesto. Una arcilla con las características estructuras de la sepiolita podría usarse como vehículo para la introducción de distintos tipos de nanopartículas dentro de otras matrices mediante una estructura jerarquizada.

1.5.1. SEPIOLITA COMO MATRIZ

La sepiolita pertenece al grupo de los silicatos y está englobada dentro del subgrupo de los filosilicatos. En concreto, se trata de un silicato pseudolaminar que presenta una estructura fibrosa distinta a la estructura laminar de las arcillas del resto

del grupo. Estos silicatos, pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica y otra octaédrica (bilaminares) de tipo 1:1, o T:O; o por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas (trilaminares) de tipo 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos tetraédricas se la denomina lámina. La clasificación de las arcillas¹¹ se muestra en la tabla 1.2.

Estructura	Tipo	Grupo	Carga	Cationes de Intercambio	Subgrupo
Laminar	1:01	Serpentina	0	Ninguno	Serpentina (trioct.)
		Caolín	0	Ninguno	Caolín (dioct.)
		Talco	0	Ninguno	Talco (trioct.)
		Pirofilita	0	Ninguno	Pirofilita (dioct.)
	2:01	Esmeclita	0.6<d<1.2	Cationes hidratados	Saponita (trioct.)
					Montmorillonita (Bentonita) (dioct.)
		Vermiculita	1.2<d<1.8	Cationes hidratados	Vermiculita (trioct.)
					Vermiculita (dioct.)
		Mica	2	Normalmente K ⁺	Mica (trioct.)
					Mica (dioct.)
		Mica frágil	4	Cation divalente	Mica frágil (trioct.)
					Mica frágil (dioct.)
	2:02	Clorita	Variable	Hidróxido en capa oct.	Clorita (trioct.)
					Clorita (dioct.)

Fibrosa	2:01	Sepiolita	Variable	Alguno	Sepiolita (trioct.)
		Paligorskita			Paligorskita (dioct.)

Tabla 1.2. Clasificación de los filosilicatos dentro del grupo de las arcillas

Estructuralmente, la sepiolita está formada por láminas discontinuas de tipo mica. Su nombre fue utilizado por primera vez por Glocker en 1847 y se deriva la palabra sepia, cuya concha o jibión es tan ligero y poroso como este material, razón por la cual se la denominaba espuma de mar o madera de montaña. Este mineral también era utilizado para su uso como pipas, donde se tallaba la sepiolita de forma artesanal tal y como se muestra en la Figura 1.8.

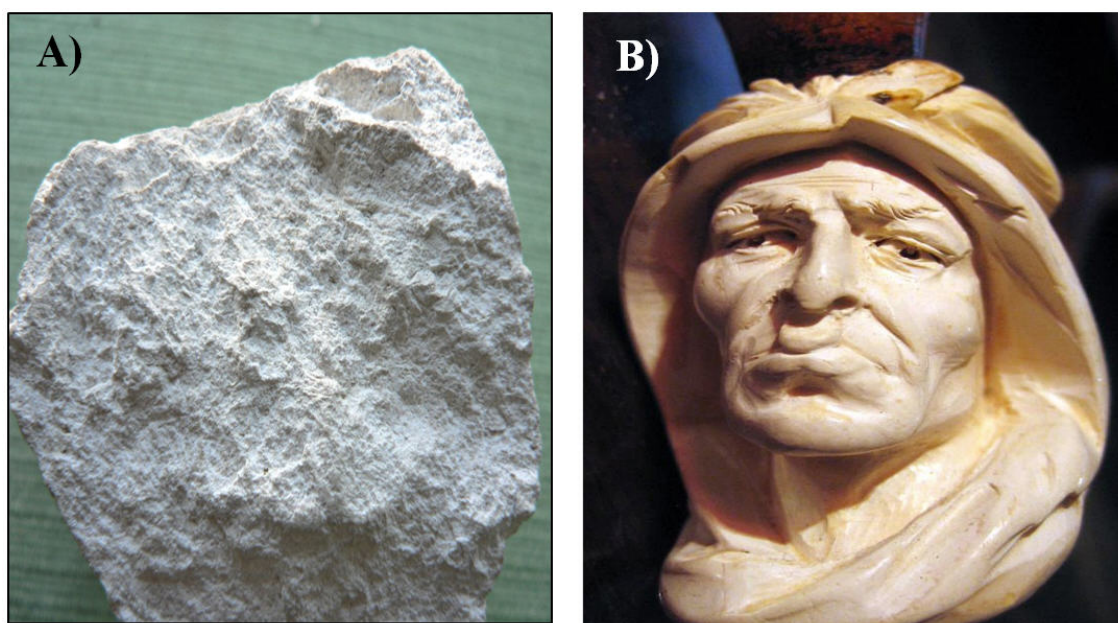


Figura 1.8. Fragmento de mineral de sepiolita (A), y una pipa sepiolita tallada (B).

La génesis de la sepiolita, requiere un medio alcalino, un clima semiárido con grandes contrastes entre periodos de intensa sequedad y periodos de inundación, y calma tectónica durante largos períodos. Además, son necesarias altas concentraciones de magnesio y ausencia de fases aluminicas reactivas, que originarían aluminosilicatos mágnésicos de tipo esmectítico, en lugar de silicatos magnesianos puros como la

sepiolita. Además de las esmectitas, también pueden llegar a aparecer serpentina, zeolitas, caolinita, carbonatos, sulfatos, haluros y sílice.

La formación de minerales fibrosos o laminares a partir de filosilicatos dioctaédricos depende de la relación Si/Mg. La sepiolita se forma principalmente mediante procesos de neoformación por disolución previa de arcillas magnésicas precursoras y posterior precipitación. Estos precipitados deben llevarse a cabo con un pH alrededor de 8,5. El yacimiento más importante del mundo de este mineral, dada su pureza (superior al 90%) y a su magnitud (70 % de las reservas mundiales) es el depósito situado en la región de Vallecas-Vicálvaro (Madrid).

La capacidad absorbente/adsorbente de la sepiolita, que en algunos casos puede incluso llegar al 200% de su propio peso, es superior a la que presentan otras arcillas similares a ella, con la particularidad añadida de que la sepiolita no sufre hinchamiento.

La sepiolita tiene un mejor comportamiento reológico que el resto de las arcillas gracias a su mayor superficie específica, a su mayor relación entre superficie de bordes y superficie de caras, a su elevada porosidad y a su estructura tubular. Todo ello contribuye a que la sepiolita se disperse en agua y en medios líquidos mediante la formación de puentes de hidrógeno y la retención de agua entre partículas de sepiolita dispersas. Las propiedades reológicas de las suspensiones de sepiolita dependen, de su concentración, de la fuerza de agitación y del pH de la disolución¹¹².

Debido a este comportamiento singular de la sepiolita, presenta importantes aplicaciones. Este silicato es utilizado principalmente como absorbente, ya sea para uso doméstico en el caso de las literas de gato o para uso industrial para el control de los derrames o vertidos. Por otro lado, se utiliza también para aplicaciones de mayor valor añadido como puede ser el caso de las pinturas¹¹³ de base acuosa orgánica, confiriéndole consistencia durante su almacenamiento, facilidad para su extensión y protección a la degradación, así como en detergentes, cosméticos, como agente espesante, tixotrópico o tensoactivo. También se utiliza como aditivos en la comida de animales¹¹⁴, portadores de insecticidas y herbicidas¹¹³, reforzamiento de materiales¹¹⁵⁻¹¹⁷, agente decolorante¹¹⁸, en el refinamiento de aceite, tratamiento de aguas residuales^{119,120}, eliminación de olores en la industria del papel y como aditivo en morteros.

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado cuya composición química es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Su estructura puede describirse como una estructura tipo talco separada por canales paralelos¹²¹. Estos canales tienen unas dimensiones de $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ y discurren a lo largo de la fibra de la sepiolita. Los bloques que lo forman están compuestos de dos capas tetraédricas de dióxido de silicio que contienen entre ellas una capa octaédrica de óxido de magnesio. La sepiolita presenta dos tipos de moléculas de agua en los canales cristalinos, agua zeolítica, unida mediante enlaces de hidrógeno a la estructura y dos moléculas de agua coordinadas a los cationes magnesio localizados en los bordes de la capa octaédrica¹²². Esta estructura, le confiere una alta superficie específica ($320\text{m}^2/\text{g}$).

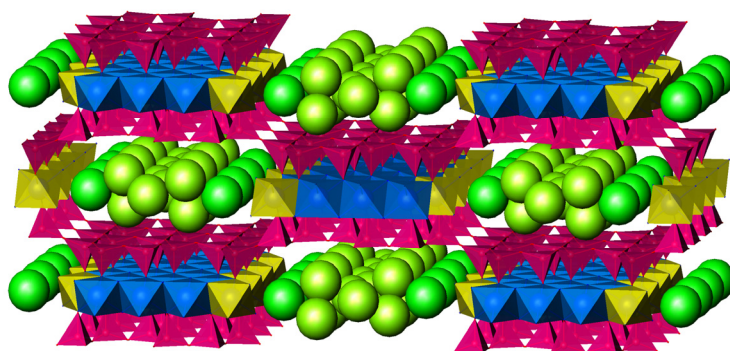


Figura 1.9. Esquema de la estructura de la sepiolita. En rosa se representan las capas tetraédricas de dióxido de silicio, En azul y amarillo las capas octaédricas de óxido de magnesio y en verde las moléculas de agua zeolítica

La evolución térmica de la sepiolita pura presenta un doble proceso de deshidratación correspondiente a los dos tipos de moléculas de agua, zeolítica ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) y de coordinación (350 y 500°C). Al perder la segunda molécula de agua coordinada a los cationes magnesio, la estructura de la sepiolita sufre un proceso de plegamiento irreversible¹²³⁻¹²⁵, de modo que los cationes magnesio completan su coordinación para formar un poliedro de coordinación irregular en forma de pirámide cuadrada con los oxígenos de la capa tetraédrica de silicio adyacente^{122-124,126-128}. A una temperatura de 850°C , la sepiolita sufre un proceso de transformación de cambio de fase a enstatita que es un inosilicato de fórmula química $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.

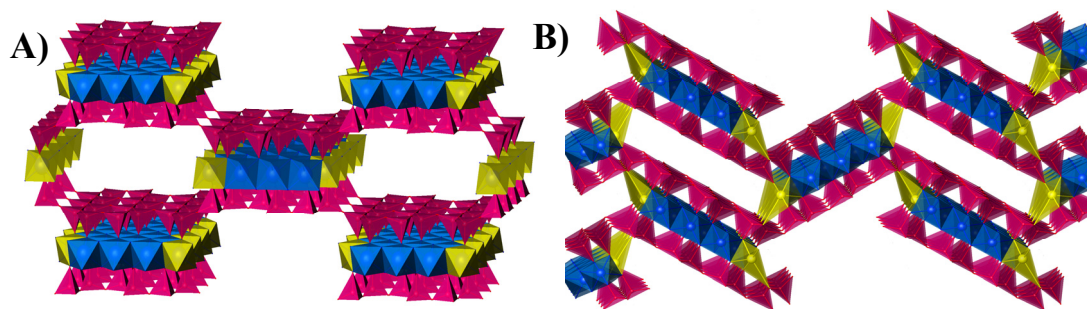


Figura 1.10. Esquema de la estructura de la sepiolita sin el agua zeolítica de los canales (A). Esquema de la estructura de la sepiolita plegada (B).

Debido a las características estructurales de la sepiolita, se ha utilizado como matriz de precursores para la obtención de partículas metálicas sobre su superficie¹²⁹⁻¹³³ o para la introducción de moléculas orgánicas en los canales¹³⁴⁻¹³⁷. Por otra parte, dentro del grupo de biomateriales y materiales bioinspirados del ICMM-CSIC, se ha trabajado durante 8 años en un método sencillo y eficaz para introducir nanopartículas en matrices para aplicaciones en grandes volúmenes a nivel industrial. La que mejor resultado ofreció con diferencia fue la sepiolita^{138,139}.

Para obtener estas nanopartículas, primeramente se realizó un tratamiento ácido, que consiste en la lixiviación de una fracción de los cationes magnesios situados en la capa octaédrica localizada entre las dos capas tetraédricas de óxido de silicio y posterior sustitución del catión metálico correspondiente mediante la disolución de una sal. La sepiolita tiene la particularidad de que puede presentar dos tipos de grupos silanoles en su estructura: superficiales y los internos o asociados a vacantes octaédricas. Dependiendo de las condiciones de solubilidad de la sal, la solución a añadir puede ser acuosa o ácida, lo que se tiene que tener en cuenta para la obtención del pH deseado. Mediante difracción de rayos X, se observó que estas sepiolitas con cationes sustituidos, presentaban el mismo difractograma que la muestra de partida, lo que sugiere que los cationes se introducen en la estructura cristalográfica de la sepiolita. Cuando a este material se le sometió a un proceso térmico de reducción (cuya temperatura depende del catión incorporado a la sepiolita), se observó que aparecían nanopartículas metálicas perfectamente distribuidas a lo largo de las fibras. El mecanismo de formación se postuló del siguiente modo: los cationes introducidos mediante la síntesis, que aparecen

junto a los magnesios con coordinación octaédrica, se reducen cuando se someten a un proceso térmico en presencia de 10% H₂/90% Ar y de esta manera se segregan de la estructura formando nanopartículas metálicas. A través de un proceso Hedvall¹⁴⁰, esta reducción está acoplada al plegamiento de la estructura, atrapándolas en el interior del silicato(Figura 1.11) y protegiéndolas de la oxidación.

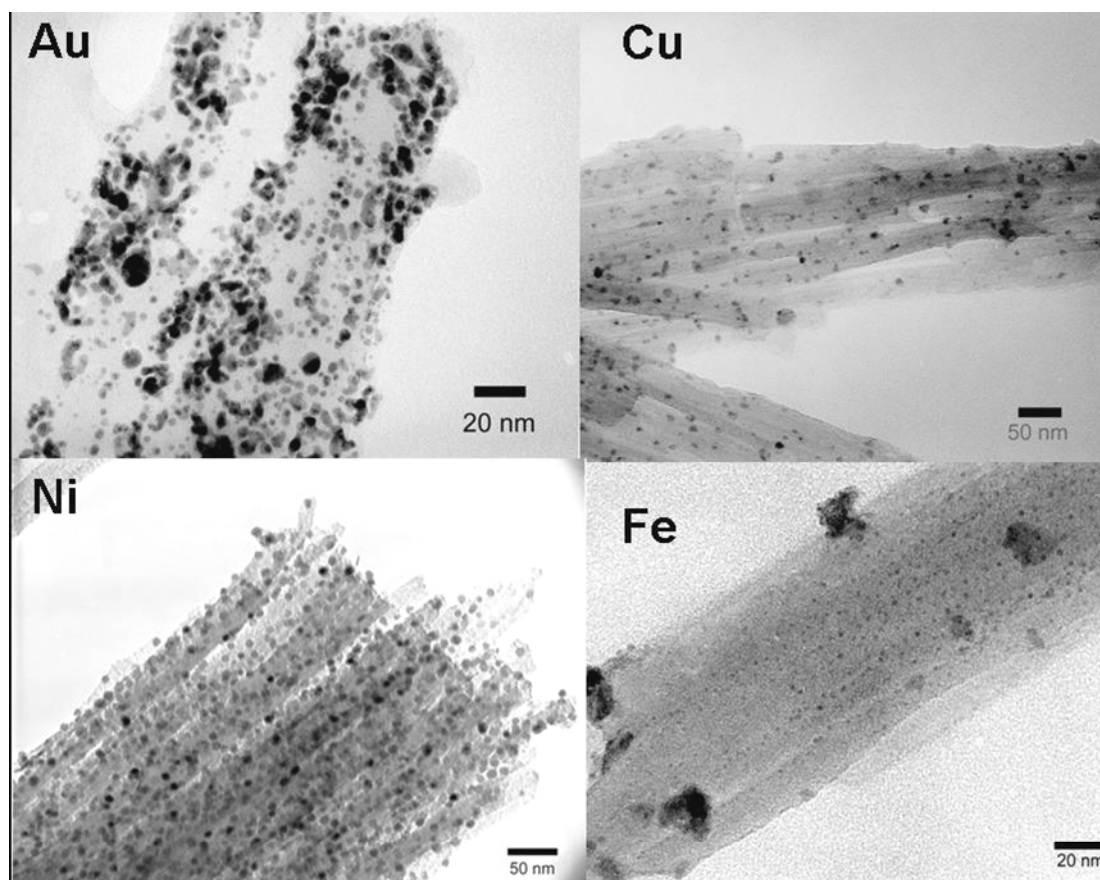


Figura 1.11. Ejemplos de nanopartículas metálicas embebidas en sepiolita.

1.6. OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis se basa en la obtención de nuevas nanopartículas oxídicas, metálicas y aleaciones utilizando como matriz un silicato de magnesio hidratado como es la sepiolita, para estudiar distintos tipos de aplicaciones.

1- Se va a optimizar el proceso de síntesis mediante el estudio de la etapa de lixiviación de los cationes magnesio, para poder utilizar la mayor cantidad de superficie específica sin que se produzca el colapso la estructura.

2- Debido a la necesidad de aumentar la concentración de metal para su utilización en distintas aplicaciones, se va a realizar un estudio para cuantificar la cantidad máxima de metal que podemos depositar en la sepiolita, manteniendo su carácter nanoestructurado.

3- Se va a evaluar la estabilidad de distintas fases polimórficas en función de la temperatura de calcinación.

Además, se van a estudiar distintas aplicaciones teniendo en cuenta los materiales obtenidos durante el proceso de síntesis.

- a) Actividad fotocatalítica de nanopartículas oxídicas en la degradación de un colorante orgánico comercial como es la rodamina B, bajo condiciones de luz ultravioleta.
- b) Respuesta óptica de distintas aleaciones y metales soportados en sepiolita.
- c) Introducción de distintos tipos de nanopartículas sobre sepiolita en una matriz vítrea, y se van a estudiar distintas propiedades. Para obtener efectos estéticos, tales como brillo metálico, o una superficie hidrófoba autolimpiable, se introducirán nanopartículas de Cu y Fe. Para aumentar las propiedades mecánicas, tribológicas y opacificantes se introducirá circona nanométrica sobre sepiolita para formar circón in situ durante el proceso de cocción.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410-8426.
- ² F.J. García-Vidal, J.M. Pitarke, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 11, 6783-6786.
- ³ T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3441-3452.
- ⁴ J. Lalande, S. Scheppokat, R. Janssen, N. Claussen, *J. Euro. Cer. Soc.* **2002**, *22*, 2165-2171.
- ⁵ A. Caiger-Smith, 1985, Lustre pottery: technique, tradition and innovation in Islam and the Western world, Faber & Faber, London.
- ⁶ J. Pérez Camps, 1998, La cerámica de reflejo metálico en Manises 1850–1960. Catálogo de la exposición, Colección Ethnos, València, Spain.
- ⁷ J. Pérez-Arantegui, Larrea, A., Molera, J., Pradell, T., and Vendrell-Saz, M., 2004, Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes, *Applied Physics A*, *79*, 235–9.
- ⁸ I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti, *Applied Surface Science* **2002**, *185*, 3-4, 206-216.
- ⁹ O. Bobin, M. Schvoerer, J.L. Miane, J. F. Fabre, *J. Non-Crystalline Solids* **2003**, *332*, 28-34.
- ¹⁰ Seshan K, Ed 2002 Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications William Andrew Publishing/Noyes pp. 2001-2657.
- ¹¹ Robbie K, Yang J, Elliott C, Dariani R, u. Buzea C 2007 Designed Nanoparticles.
- ¹² A. Delcroix, O. Mocellin, Tillement, *Journal of Material Chemistry* **1998**, *9*, 305-314.
- ¹³ Q. Li, T. Sasaki, N. Koshizaki, *App. Phys A* **1999**, *70*, 115.
- ¹⁴ Y.K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, K. Hono, *J. Appl. Phys* **2003**, *93*, 7166.
- ¹⁵ Huisken F., Kohn B., Alexandrescu R., Cojocaru S., Crunteanu A., Ledoux G., R. C., *Journal of Nanoparticle Research* **1999**, *1*, 2, 293-303.
- ¹⁶ S. Veprek, J. Vac., *Sci. Technol. A*, **1999**, *17*, 2401.
- ¹⁷ Mitra S., Sridharan K., Unnam J., Ghosh K., *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5, 798-802.
- ¹⁸ Wang X., Zuo J., Keil P., G. G., *Nanotechnology* **2007**, *18*, 265303.
- ¹⁹ J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.J. Noh, J. H. Park, Ch. J. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater* **2005**, *17*, 429-434.
- ²⁰ L.L. Shaw, *JOM* **2000**, *52*, 12, 41-45.

- ²¹ H. Kawaura, T. Sakamoto, T. Baba, Y. Ochiai, J. Fujita, S. Matsui, J. Sone, DOI:10.1109/DRC.1997.612456
- ²² <http://www.teamhardwarevzla.com/2011/01/samsung-desarrolla-la-primera-memoria-dram-ddr4-con-tecnologia-de-30-nm/>, citado el 5 de enero de 2010.
- ²³ G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 8.
- ²⁴ K. E. Gonsalves, M. Thiyagarajan, J. H. Choi, P. Zimmerman, F. Cerrina, P. Nealey, V. Golovkina, J. Wallace, N. Batina, *Microelectronic Engineering* **2005**, 77, 1, 27-35.
- ²⁵ Y. Ekinci, H. H. Solak, C. Padeste, J. Gobrecht, M. P. Stoykovich, P. F. Nealey, *Microelectronic Engineering* **2007**, 84, 5-8, 700-704.
- ²⁶ P. Meyer, J. Schulz, V. Saile, *Micromanufacturing Engineering and Technology*, William Andrew Publishing, Boston **2010**, 202-220.
- ²⁷ Juan Peña-Martínez, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-López, Pedro Núñez Coello, Belén Ballesteros Pérez, Pedro Gómez-Romero, J. Canales-Vázquez, *An. Quím.* **2006**, 102, 4, 5-14.
- ²⁸ E. Serrano, G. Rus, J. García-Martínez, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13, 9, 2373-2384.
- ²⁹ A. L. Dicks, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8, 5, 379-383.
- ³⁰ http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html#fc, citado el 21 de diciembre de 2010.
- ³¹ S. P. Jiang, *Materials Science and Engineering: A* **2006**, 418, 1-2, 199-210.
- ³² R. Nanoforum Report :Benefits, Ethical, Legal and Social Aspects; 4th Report, , **June 2004**, .
- ³³ M. Uriarte, C. Bald, **julio-agosto 2008**, *Nanotecnología en la industria alimentaria, realidades y futuro. Alimentacion* 235 Nanotecnología en la industria alimentaria, realidades y futuro. Alimentacion 235, julio-agosto 2008.
- ³⁴ J. S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 7, 1017-1090.
- ³⁵ R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 6641, 431-432.
- ³⁶ A. Tricoli, M. Righettoni, S. E. Pratsinis, *Langmuir* **2009**, 25, 21, 12578-12584.
- ³⁷ T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 1-2, 260-263.

- ³⁸ http://www.dunlop.eu/dunlop_eses/what_sets_dunlop_apart/technologies/overview.jsp?id=61300, citado día 15 de diciembre de 2010.
- ³⁹ J. M. Herrmann, *Topics in Catalysis* **2005**, 34, 1, 49-65.
- ⁴⁰ D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environmental Science & Technology* **1991**, 25, 9, 1522-1529.
- ⁴¹ P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catalysis Today* **2000**, 63, 2-4, 363-369.
- ⁴² C. H. Ao, S. C. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 44, 3, 191-205.
- ⁴³ Y. Paz, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, In Press, Corrected Proof.
- ⁴⁴ M. Cascone, L. Lazzeri, C. Carmignani, Z. Zhu, *J Mat Sc: Mat in Med* **2002**, 13, 523-526.
- ⁴⁵ E. Baran, N. Özer, V. Hasirci, *J Mat Sci: Mat in Med* **2002**, 13, 1113-1121.
- ⁴⁶ R. Duncan, *Nat Rev Drugs Disc* **2003**, 2, 347- 360.
- ⁴⁷ J. Kipp, *Int J Pharm* **2004**, 284, 109-122.
- ⁴⁸ G. Carrot, J. C. Valmalette, C. J. G. Plummer, S. M. Scholz, J. Dutta, H. Hofmann, H. Hilborn, *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, 853-859.
- ⁴⁹ S.W. Charles and J. Popplewell, Properties and applications of magnetic liquids Hand Book of Magnetic Materials vol 2, ed K H J Buschow, 1986, 1153.
- ⁵⁰ A.E. Merbach and E. Tóth, The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging. Chichester, UK, ed. Wiley, 2001.
- ⁵¹ O. Salata, *J Nanobiotechnology* **2004**, 2, 3.
- ⁵² S. Gottbrath, C. C. Müller-Goymann, *Institut für Pharmazeutische Technologie, Technische Universität Braunschweig, Mendelssohnstr. 1, D-38106 Braunschweig*.
- ⁵³ F. J. E. G. Miguel Cupich Rodríguez, Ponencia presentada en el V Congreso Mexicano de Acústica realizado en Querétaro, Qro. el 17 y 18 de Septiembre de 1998.
- ⁵⁴ L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldivar-Guerrero, M. A. Torres-Torres, *Superficies y Vacío* **2003**, 16, 1, 28-31.
- ⁵⁵ G. Chumanov, K. Sokolov, B.W. Gregory, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem. A* **1995**, 99, 9466-9471.
- ⁵⁶ C. Pecharromán, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem* **2004**, 563, 91-109.
- ⁵⁷ J. Suehiro, S.-I. Hidaka, S. Yamane, K. Imasaka, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 127, 2, 505-511.
- ⁵⁸ D. Ding, Z. Chen, S. Rajaputra, V. Singh, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 124, 1, 12-17.

- ⁵⁹ Chen Jianrong, Miao Yuqing, He Nongyue, Wu Xiaohua, Li Sijiao, *Biotechnology Advances* **2004**, 22, 505-518.
- ⁶⁰ <http://news.rpi.edu/update.do?artcenterkey=2321&setappvar=page%281%29>, citado el 18 de diciembre de 2010.
- ⁶¹ <http://www.fierasdelaingenieria.com/aviones-diez-veces-mas-fuertes-con-nanostitching/>, citado el 20 de diciembre de 2010.
- ⁶² L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero, *Superficies y Vacío* **2003**, 16, 1, 28-31.
- ⁶³ E. Russell, *Textile Horizons* **2002**, 9/10, 7-9.
- ⁶⁴ D. Draper, *World Sports Activewear* **2003**, 19, 16-17.
- ⁶⁵ S. S. Kathiervelu, *Synthetic Fibres* **2003**, 32, 20-22.
- ⁶⁶ S. Y. Yeo, H. J. Lee, S. H. Jeong, *Journal of Materials Science* **2003**, 38, 2143-2147.
- ⁶⁷ W. A. Daoud, J. H. Xin, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, 87, 953-955.
- ⁶⁸ M. Saito, *Journal of Coated Fabrics* **1993**, 23, 150-164.
- ⁶⁹ Y. Wu, Y. B. Chi, J. X. Nie, A. P. Yu, X. H. Chen, H. C. Gu, *Journal of Functional Polymers* **2002**, 15, 43-47.
- ⁷⁰ http://www.laeff.inta.es/projects/reporter/modules.php?op=modload&name=phpWikiP&file=index&pagename=LAEFF_Reporte-r-n%FAm%2031%2C%20Marzo_02-Dossier, citado el 21 de diciembre de 2010.
- ⁷¹ Anthony Seaton, Lang Tran, R. Aitken, Kenneth Donaldson, *J. R. Soc. Interface*, doi:10.1098/rsif.2009.0252.focus.
- ⁷² D. Dockery, C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris, F. E. N. Speizer, *Engl. J. Med* **1993**, 329, 1753-1759.
- ⁷³ B. T. Mossman, J. Bignon, M. Corn, A. Seaton, J. B. L. Gee, *Science* **1990**, 247, 294-301.
- ⁷⁴ C. A. Pope, J. Schwartz, M. R. Ransoms, *Arch. Environ. Health* **1992**, 47, 211-217.
- ⁷⁵ J. Schwartz, *Environ. Res.* **1994**, 64, 36-52.
- ⁷⁶ http://guidance.echa.europa.eu/about_reach_en.htm, citado día 15 de diciembre de 2010.
- ⁷⁷ H.-L. Fei, M. Liu, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, D.-T. Ding, T.-H. Chen, *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1, 102-107.
- ⁷⁸ G. Carja, Y. Kameshima, K. Okada, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 115, 3, 541-547.

- ⁷⁹ K. Soto et al., *Acta Biomaterialia* **2007**, 3, 351-358.
- ⁸⁰ Donaldson K., Brown D., Clouter A., Duffin R., MacNee W., R. L., *J. Aerosol Med.* **2002**, 15, 2, 213-220.
- ⁸¹ P. Anderson, J. Wilson, F. Hiller, *Chest* **1990**, 97, 1115-1120.
- ⁸² K. Dreher, *Toxicol Sc* **2004**, 77, 3-5.
- ⁸³ G. Oberdörster, *Inhal Toxicol* **1996**, 8 Suppl, 73-89.
- ⁸⁴ O. Price, Asgharian B, Miller FJ, Cassee FR and Winter-Sorkina R de. MPPD V1.0 2002 RIVM Report, 650010030. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/650010030.html>. , Citado el 15 de diciembre de 2010
- ⁸⁵ W. MacNee, K. Donaldson, *Eur Respir J* **2003**, Suppl 40, 47s-51s.
- ⁸⁶ W. Kreyling, M. Semmler, F. Erbe, P. Mayer, S. Takenaka, H. Schulz, G. Oberdörster, A. Ziesenis, *J Toxicol Environ Health* **2002**, 65 Part A, 1513-1530.
- ⁸⁷ G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster., *Enviromental Health Perspectives* **2005**, 113, 823-839.
- ⁸⁸ C. Buzea, I. I. Pacheco Blandino, R. Kevin, *Biointerphases* **2007**, 2, 4, MR17 - MR172.
- ⁸⁹ N. J. Welham, P. E. Willis, T. Kerr, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1, 33-40.
- ⁹⁰ B.S. Kim, J. S. Lee, T. Sekino, Y. H. Choa, K. Niihara, *Scripta Mater.* **2001**, 44, 2121-2125.
- ⁹¹ J.A. Haber, N. V. Gunda, W. E. Buhro, *J. Aerosol Sci.* **1998**, 29, [5,6], 637-645.
- ⁹² O. Cíntora-González, C. Estournes, M. Richard-Plouet, J. L. Guille, *Mater. Sci. and Eng. C* **2001**, 15, 179-182.
- ⁹³ J. A. Lewis, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 10, 2341-2359.
- ⁹⁴ A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L.A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J.S.Moya, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 1-7.
- ⁹⁵ C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J.F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya, *Nano Letters* **2004**, 4, 4, 747-751.
- ⁹⁶ M. Schehl, L.A. Díaz, J.L. Menéndez, J.S. Moya, R. Torrecillas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 143-150.
- ⁹⁷ J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, C. Pecharromán, J.S. Moya, L.A. Díaz, R. Torrecillas, *Nano Letters* **2005**, 5, 1297.

- ⁹⁸ A. Esteban-Cubillo, "Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina - sepiolita", Universidad Autónoma de Madrid, 2007
- ⁹⁹ C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J. S. Moya, E. Aguilar, J. Santaren, A. Alvarez, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 3043-3049.
- ¹⁰⁰ A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, C. Pecharromán, *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, 12, 1221-1229.
- ¹⁰¹ Carlos Pecharromán, Antonio Esteban-Cubillo, Héctor Fernández, Leticia Esteban-Tejeda, Raul Pina-Zapardiel, José S. Moya, Javier Solis, C. N. Afonso., *Plasmonics* **2009**, 4, 261-266.
- ¹⁰² A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, E. Aguilar, J. Santarén, J. S. Moya, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 5208-5212.
- ¹⁰³ A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J.S. Moya, M.F. Barba, C. Pecharromán, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, 28, 1763-1768.
- ¹⁰⁴ C.N. Tam, F.R. Trouw, L.E. Iton, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4737-4743.
- ¹⁰⁵ F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite, R. Muchillo, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 621-623.
- ¹⁰⁶ C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, R. Torrecillas, J. S. Moya, *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, 4, 3, 282-297.
- ¹⁰⁷ P. Fratzl, R. Weinkamer, *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 8, 1263-1334.
- ¹⁰⁸ Kellar Autumn, Yiching A. Liang, S. Tonia Hsieh, Wolfgang Zesch, Wai Pang Chan, Thomas W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature* **2000**, 405, 681-685.
- ¹⁰⁹ G. Huber, S. N. Gorb, R. Spolenak, E. Arzt, *Biology Letters* **2005**, 1, 1, 2-4.
- ¹¹⁰ Geoffrey A. Ozin, André C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Vol. 6, Chemistry World, **2009**.
- ¹¹¹ C.J. Mott, *Catal. Today* **1988**, 2, 199.
- ¹¹² J. Santarén, A. P. Castelis, A. Alvarez, **1987**, *Proc. 6th Meeting Eur. Clay Groups, Sevilla*, 486-489.
- ¹¹³ H. H. Murray, *Applied Clay Science* **1991**, 5, 379-395.
- ¹¹⁴ A. Álvarez, R. Pérez Castell, **1982**, *Proc. 5th Int. Cong. Industrial Minerals, Madrid*, 37-45.
- ¹¹⁵ J.L. Acosta, E. Morales, M.C. Ojeda, A. Linares, *J. Mater. Sci.* **1986**, 21, 725-728.
- ¹¹⁶ T. Kavas, E. Sabah, M.S. Celik, *Cement and Concrete Research* **2004**, 34, 2135-2139.

- 117 L. González Hernández, L. Ibarra Rueda, A. Rodríguez Díaz , C. Chamorro Antón, *Angew.Makromol. Chem.* **1982**, 103, 51-60.
- 118 H. I. Ünal, B. Erdogan, *Applied Clay Science* **1998**, 12, 419-429.
- 119 M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, *Applied Clay Science* **2000**, 16, 45-57.
- 120 E. Helios-Rybicka, *Clay Miner.* **1985**, 20, 525-527.
- 121 K. Brauner, A. Presinger, *Tschermaks Mm. Petr. Mitt* **1956**, 6, 120-140.
- 122 R. L. Frost, Z. Ding, *Thermochim. Acta* **2003**, 397, 1-2, 119-128.
- 123 H. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, *Clays and Clay Minerals* **1974**, 22.
- 124 M. Rautureau, A. Mifsud, *Clay Miner.* **1977**, 12, -318.
- 125 M. Yeniyol, **1986**, 34, 353-356.
- 126 A. Preisinger, *Clays and Clay Minerals* **1959**, *Proc. 6th Conf.*, 61.
- 127 A. Corma, J. Pérez-Pariente, J. Soria, *Clay min.* **1985**, 20, 4, 467-475.
- 128 D. G. Román, M. D. R. Cruz, R. P. Tormo, J. R. R. Barrado, C. Criado, L. M. Real, *Solid State Ionics* **1993**, 61, 163-172.
- 129 A. Corma, J.P. Pariente, J. Soria, *Clay Minerals* **1985**, 20, 467-475.
- 130 S.M. Jung, P. Grange, *Applied. Surface Science* **2004**, 221, 167-177.
- 131 M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research* **2003**, 37, 224-232.
- 132 K. Shimizu, T. Kan-no, T. Kodama, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 5653-5655.
- 133 M. Akcay, *J. Molecular Structure* **2004**, 694, 21-26.
- 134 E. Ruiz-Hitzky, *J. Materials Chemistry* **2001**, 11, 86-91.
- 135 Almudena Gómez-Avilés, Margarita Darder, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 923 -925.
- 136 J.M. Serratos, *In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), Proc. Of the Int. Clay Conf.(1978) Elsevier, Amsterdam, 99-109.*
- 137 J.M. Serratos, **1978**, *In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), Proc. Of the Int. Clay Conf. Elsevier, Amsterdam, 197-206.*
- 138 A. Esteban-Cubillo, "*Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina - sepiolita*", Universidad Autónoma de Madrid, 2007

¹³⁹ M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Texas **1974**, pp 331-333.

¹⁴⁰ J.A. Hedvall, *Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1966.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los materiales empleados como precursores y matrices, así como de los productos obtenidos en las síntesis, ha sido llevada a cabo mediante la utilización de las siguientes técnicas instrumentales.

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras obtenidas, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro BRUKER AXS Mod. D8 Advance. Los difractogramas se han realizado empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) entre los ángulos 5 y 70° (2θ), con un tamaño de paso de $0,02^{\circ}$ y un tiempo de acumulación de cuentas de 1 segundo, exceptuando el difractograma realizado con acumulación del esmalte metalizado donde se realizó la medida entre 40 y 48° con un tamaño de paso de $0,02^{\circ}$ y un tiempo de acumulación de 126 segundos.

2.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) se han realizado sobre las muestras en un equipo Stanton modelo STA 781. Las medidas se realizaron en atmósferas de aire con un flujo de gas dinámico de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 800 y 1200°C . Se usó como material de referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.3. ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico cuantitativo de las aguas de lavado obtenidas en el proceso de filtración de las muestras, así como el análisis de las muestras, se han realizado mediante espectrofotometría de llama en un espectrofotómetro Perkin – Elmer, modelo 2100 para el caso de los elementos alcalinos, y mediante espectroscopia de emisión atómica con un espectrómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) empleando un equipo de análisis multielemental de la casa Termo Jarrell Ash, modelo IRIS ADVANTAGE, con sistema de visualización axial y óptica auxiliar para una visión radial. La fuente de radiofrecuencia es de $40,68 \text{ MHz}$ y posee una red de

difracción de tipo Echelle, dispersión cruzada por prisma y un único mecanismo de inyección de carga (CID) como detector de estado sólido. La longitud de onda de la radiación emisión es específica para cada elemento, lo que permite su identificación¹. Mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra.

El análisis de los elementos en el espectrofotómetro y en el espectrómetro, exige la puesta en disolución de las muestras. Para ello, se disolvieron las muestras mediante HF para el análisis de los elementos alcalinos (Na y K) de las muestras, y la disgregación con un fundente, mezcla de Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ para el resto de los elementos.

2.4. SUPERFICIE ESPECÍFICA

El área de la superficie específica de las muestras se ha calculado a partir de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 medidas a 77 K mediante un equipo FlowSorb II 2300. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 200°C durante 30 minutos. A partir del valor de la monocapa del gas adsorbido, se puede conocer el área de la superficie específica mediante la ecuación (2.1) de Brunauer, Emmett y Teller² (BET):

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.1)$$

donde V_m es el volumen de la monocapa, c es una constante, p es la presión de equilibrio y p^0 es la presión de saturación del vapor. V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa (p/p^0) expresada en cm^3g^{-1} en condiciones normales. De la pendiente de la gráfica de $p/V(p^0 - p)$ frente a p/p^0 se puede obtener el valor del volumen de la monocapa a partir de la parte lineal de la representación donde se produce la adsorción de la monocapa (2.2):

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad c = \frac{s}{i} + 1 \quad (2.2)$$

donde s es la pendiente e i es la ordenada en el origen.

2.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

Los análisis realizados mediante XPS de las muestras, se han realizado con un espectrómetro VG ESCALAB 210 equipado con un analizador de electrones semiesférico y usando un monocromador de Mg- K_{α} para la fuente de rayos X ($h\nu = 1253,6$ eV). La presión base en la cámara de análisis se mantuvo en un rango de 1 a $3 \cdot 10^{-10}$ mbar durante la adquisición de datos. El analizador operó en el modo de paso continuo de energía y la energía de resolución del espectrofotómetro fue de 0,4 eV con una radiación Mg- K_{α} a una energía de paso de 20 eV. Esta técnica tiene un carácter superficial, la profundidad de la medida que se alcanzó en las muestras fue de aproximadamente 5 nm. A partir de la medida de los electrones emitidos por las muestras se puede obtener información complementaria de su composición química. La técnica de XPS permite cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, así como obtener información acerca del estado de oxidación de los metales y su geometría de coordinación en función de la posición de las bandas (energía de enlace de los electrones)³.

2.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Los espectros infrarrojos de las muestras se midieron en un espectrofotómetro de IR Nicolet 20SXC y Broker IFS66V con una resolución de 2 cm^{-1} y con un detector de sulfato de triglicina (TGS) con BS de bromuro potásico y ICs respectivamente. La muestra se ha medido mediante reflectancia difusa con la celda correspondiente.

2.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Se midió la absorbancia mediante un espectrofotómetro UV-VIS Jasco V-600 de las muestras de sepiolita con nanopartículas en pastilla donde el polvo se dispersó en una matriz de KBr. Las muestras contenían una concentración entre 0,075 y 0,15 % en peso del metal correspondiente. El rango de medida se realizó entre 200 y 800 nm.

Se ha utilizado una célula de reflectancia difusa para obtener los valores CIE $L^*a^*b^*$ de los materiales⁴. La escala de color CIE $L^*a^*b^*$ es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por la Comisión Internacional de Iluminación, razón por la cual se abrevia CIE. Los tres parámetros en el modelo

representan, L^* la luminosidad de color⁵ ($L^*=0$ indica negro y $L^*=100$ indica blanco), a^* su posición entre rojo y verde (valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) y b^* su posición entre amarillo y azul (valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo). La medida experimental se realizó mediante una célula de reflectancia difusa para muestras en polvo o con superficie rugosa.

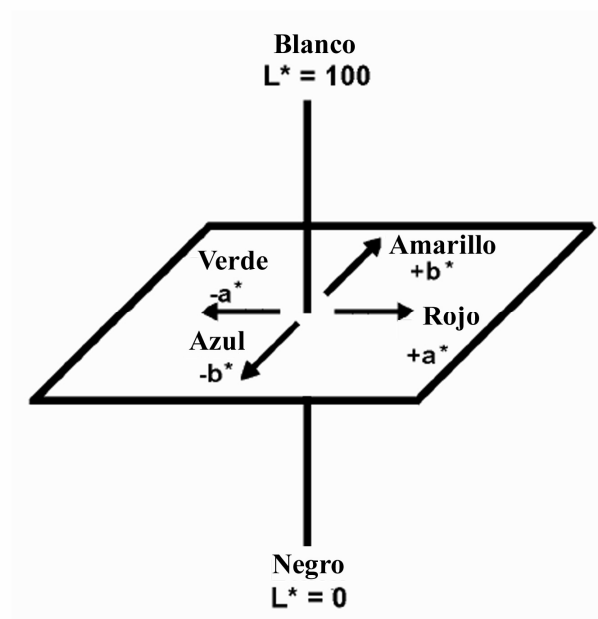


Figura 2.1. Modelo del espacio cromático CIEL*a*b*

2.8 ELIPSOMETRÍA

La elipsometría espectroscópica es una técnica de análisis óptica que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que se incide sobre un material. Dicho análisis es no destructivo y resulta útil para la determinación de espesores de películas delgadas, y constantes ópticas de materiales (índices de refracción). Tras el análisis del cambio de polarización de la luz, que se refleja en una muestra, la elipsometría puede dar información sobre las capas que son más delgadas que la longitud de onda de la luz de sondeo en sí, incluso hasta una capa atómica. También puede obtener el índice de

refracción complejo o tensor de la función dieléctrica, que da acceso a los parámetros físicos fundamentales y que se relaciona con una variedad de propiedades de la muestra, incluyendo la morfología, la calidad del cristal, composición química, o la conductividad eléctrica. Se usa normalmente para caracterizar espesor de las capas simples o complejos que las pilas de capas múltiples que van desde unos pocos angstroms a varios micrómetros con una precisión excelente.

El estado de polarización de la luz incidente sobre la muestra puede ser descompuesta en un componente s y p (el componente s es perpendicular al plano de incidencia y paralela a la superficie de la muestra, y el componente de p es paralelo al plano de incidencia). Las amplitudes de los componentes s y p, después de la reflexión y normalizado a su valor inicial, se indican mediante r_s y r_p , respectivamente. La elipsometría mide la relación entre la reflexión compleja, ρ (una cantidad compleja), que es el cociente de r_p y de r_s :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (2.3)$$

Siendo $\tan(\Psi)$ el coeficiente de amplitud a la reflexión, y Δ es el desplazamiento de fase (diferencia). Esta técnica realiza la medición de la relación (o diferencia) de dos valores (en lugar del valor absoluto de cualquiera), por lo que es un método muy robusto preciso y reproducible. Por ejemplo, es relativamente insensible al “*scattering*” de luz y las fluctuaciones de la lámpara, no necesitando ningún estándar de la muestra o haz de referencia.

Para realizar las medidas de los esmaltes obtenidos a partir de sepiolita con nanopartículas, se utilizó un elipsómetro Sopra GES-5E con una cámara CCD en el rango de 400-900 nm iluminada por una lámpara de arco de xenón (Figura 2.2).

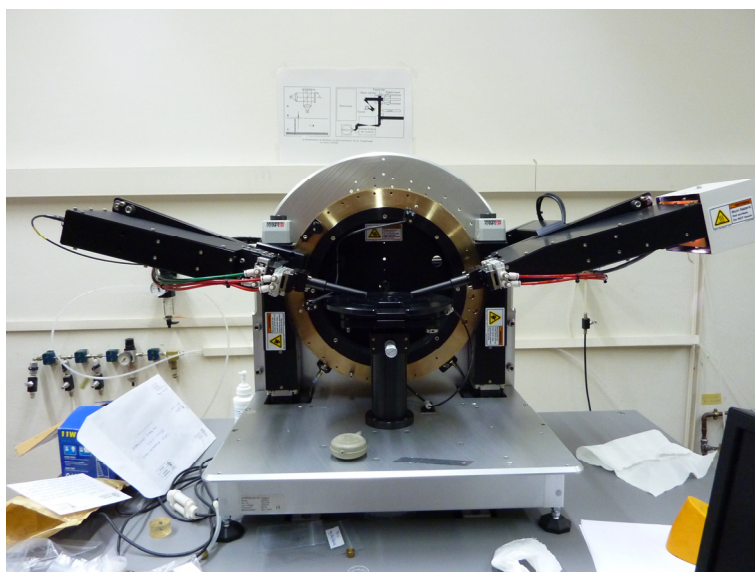


Figura 2.2. Elipsómetro utilizado para las medidas ópticas .

2.9 INDENTACIÓN VICKERS

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos y compuestos cerámica/metal es el ensayo de microdureza Vickers⁶. En este tipo de ensayo, un penetrador que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de 136° (Figura 2.3) indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga.

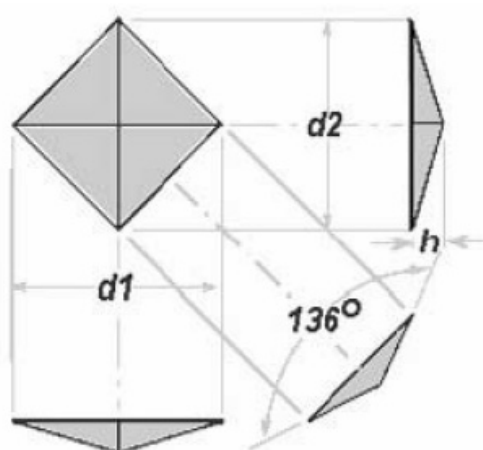


Figura 2.3. A la izquierda se presenta el esquema de un penetrador Vickers. La profundidad de penetración es $1/7$ de la diagonal. A la derecha se puede observar una micrografía de una huella tras la indentación.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales d_1 y d_2 de la huella. La dureza Vickers H_v se calcula a partir de la carga aplicada P (en Newton) y las diagonales de la huella d_1 y d_2 en metros:

$$H_v = \frac{1.853 \cdot P}{d_1 \cdot d_2} \quad (2.4)$$

Los ensayos de dureza en los materiales cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie e incluso a que el material se “desconche” bajo cargas de indentación altas, destruyendo la muestra. Si se consigue controlar la carga utilizada en el ensayo, es posible conseguir tanto huellas libres de grietas (para medir la dureza), como grietas locales que surgen de los vértices de la huella generada en la indentación de las cuales se puede calcular los valores de la tenacidad. La tenacidad es por lo tanto la resistencia a la fractura de un material cuando está sometido a tensiones.

Miranzo et al⁷ desarrollaron una de las expresiones que relaciona la tenacidad K_{IC} con la carga aplicada y la longitud de las grietas formadas.

$$K_{IC} = \frac{0,047 \cdot P}{(d^{0,42} \cdot c^{1,08}) \cdot \left[f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right]} \quad \text{para } \frac{c}{d} > 2,8 \quad (2.5)$$

$$K_{IC} = \frac{0,0232 \cdot P}{(d \cdot c^{\frac{1}{2}}) \cdot \left[f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right]} \quad \text{para } \frac{c}{d} < 2,8 \quad (2.6)$$

$$\text{Donde } \left[f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right] = \frac{0,768 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)}{0,05 + 0,612 \cdot \ln \left(\frac{E}{H_v} \right)} - 2 \quad (2.7)$$

H_v es la dureza Vickers del material ya comentada en la ecuación (2.4), P es la carga aplicada, E el módulo elástico, d la media de las diagonales de la huella y c la longitud de la grieta.

2.10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.10.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA

El equipo utilizado ha sido un microscopio LEICA DMRM con cuatro objetivos de aumentos 5x, 10x, 20x y 50x que tiene acoplada una cámara de video para la captura de imágenes.

Para poder estudiar las muestras mediante esta técnica, se requiere una preparación previa⁶ que engloba todos o parte de los siguientes puntos:

1. Embutido: Las muestras se embuten en una resina epoxi (Buehler) que adquiere una dureza final tras ser mezclada en frío con el endurecedor (Buehler) en proporción 5:1, apta para ser pulida o cortada.

2. Desbastado: Para las muestras con una dureza inferior al SiC (HV = 22 GPa) se hace un desbastado con papel de lija de este material (*Buehler SiC grinding paper*). Normalmente se comienza con un desbastado grosero de 80 grit, y se sigue una secuencia hasta un grit de 2500 (desbastado fino).

3 Pulido: El proceso se realiza, normalmente, en tres etapas. Se emplean aerosoles, pastas o suspensiones que contienen cristales de diamante de 6, 3 y 1 μm . Estos abrasivos de la casa STRUERS, se aplicaron sobre paños de celulosa previamente lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo de pulido varía para cada muestra ya que depende de sus características como son la dureza de la matriz cerámica, el metal disperso como segunda fase y la cantidad del mismo presente.

2.10.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido con cátodo de emisión de campo de bajo vacío. Este microscopio posee un detector Helix de electrones secundarios de alta resolución para bajo vacío con el que es posible realizar imágenes de ultra alta resolución de muestras no conductoras o que se contaminan con rapidez en modo “Bajo Vacío”. Asimismo, con el detector de electrones retrodispersados de estado sólido optimizado para “Bajo Vacío” se puede hacer análisis

cuantitativo. También posee un detector de electrones retrodispersados de estado sólido para ultra alta resolución. El equipo cuenta con un sistema de microanálisis por energías dispersadas de rayos-X INCA 250 con detector sin nitrógeno líquido. En concreto, la mejor resolución para la detección de elementos ligeros a partir del B se obtiene aplicando un voltaje de 138 eV.

2.10.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

El estudio morfológico de las muestras obtenidas se llevo a cabo mediante micrografías electrónicas de trasmisión (MET) obtenidas en un equipo JEOL FXII operando a 200 keV con un límite de resolución de aproximadamente 3 Å operando a 1250 keV. La microscopia de alta resolución, y de campo oscuro anular de ángulo se realizó en un equipo Titan 80-300 S/TEM (FEI), usando un monocromador y un corrector de aberración de la imagen, que opera en un rango de 80-300 keV con una resolución por debajo de 1 Å.

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron depositando una gota de la suspensión formada por una pequeña cantidad de las muestras en polvo dispersadas mediante ultrasonidos en un disolvente volátil (etanol), sobre una rejilla de Cu de 3 mm de diámetro. La rejilla se encuentra recubierta por una fina capa de polímero y posteriormente, de una capa de carbón depositado mediante evaporación, ambas transparentes a los electrones. La capa de carbón debe ser lo suficientemente ancha como para proteger al polímero de la elevada energía del haz de electrones y evitar así su degradación. La evaporación del disolvente se lleva a cabo a temperatura ambiente, en un desecador para evitar posibles contaminaciones.

Las muestras densas, como es el caso de los esmaltes, se preparan de forma diferente. En este caso, se utilizan láminas con un espesor de entre 100 y 500 nm, para lo cual es necesario un proceso de adelgazamiento (Figura 2.4).

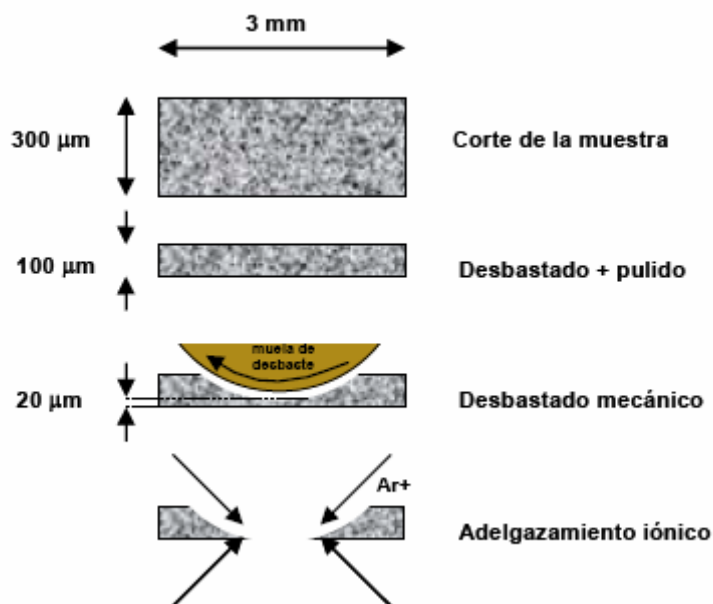


Figura 2.4. Preparación de una muestra densa para la observación en el M.E.T

Para ello hay que obtener, mediante un corte preciso (con discos o una broca hueca) un disco del diámetro del portamuestras del microscopio (3 mm) y unas 300 μm de espesor. Posteriormente, se realiza un desbastado hasta que el espesor de la muestra queda en torno a 100 μm mediante un proceso de pulido preparándola para la siguiente paso.

El adelgazamiento se realiza en dos etapas:

a) Desbastado mecánico: se llevó a cabo mediante un adelgazador cóncavo DIMPLER GATAN, que consta de un portamuestras giratorio al que se fija la muestra, y una muela de desbastado mecánico, cuya velocidad de giro puede controlarse. Éste se encuentra acoplado a un brazo que regula la carga aplicada sobre la muestra y que incorpora un calibre para poder controlar el espesor de la misma. Como abrasivo se emplea pasta de diamante de 9 μm y aceite como lubricante. Cuando el espesor de la muestras es de 10-20 μm en su centro, se continúa el adelgazamiento por bombardeo iónico.

b) Adelgazamiento mediante bombardeo iónico: el adelgazamiento hasta alcanzar la transparencia electrónica fue conseguido utilizando un adelgazador iónico GATAN modelo 691 PIPS (*"Precision Ion Polishing System"*), mediante bombardeo de la muestra con iones de Ar^+ , que se hacen incidir sobre la muestra con un determinado

ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra, siendo éste de dimensiones reducidas y en cuyas inmediaciones el espesor de la muestra no llega a superar los 10 nm (esto es conocido como playa). El equipo está compuesto por una cámara de alto vacío en cuyo interior se encuentran dos cañones de iones, que pueden funcionar de forma independiente y por unos paneles de control que regulan el voltaje de aceleración y el flujo de gas. La muestra se sitúa en un portamuestras giratorio que se regula en distintos ángulos. El proceso de desbastado se puede vigilar de manera visual mediante una lente binocular fijada a la cámara de vacío. El voltaje de aceleración aplicado inicialmente fue de 5 kV con un ángulo de 10°, hasta la formación de un pequeño orificio. Posteriormente, se cambió el ángulo a 4° durante 5 min para hacer la playa, y para finalizar el adelgazamiento, se bajan el voltaje de aceleración a 3 kV y el ángulo a 2° durante 4 min. De este modo se logra una playa más extensa y con un espesor apropiado para la observación de la muestra en torno al orificio central.

2.11 DESGASTE

El desgaste de un material se indica a través de un coeficiente K que se define como el volumen de material que se pierde durante el ensayo mecánico de dos superficies en contacto y en movimiento relativo, normalizado a la fuerza aplicada y la distancia recorrida por la punta de contacto. Para unificar criterios y poder facilitar la comparación de los datos obtenidos, se ha llegado al convenio de expresar las unidades del desgaste en mm^3/Nm . El desgaste sufrido por la muestra durante el test, se puede evaluar midiendo el volumen que ha perdido en el perfil de la huella producida en el material por el punzón del tribómetro. La pérdida de masa por desgaste se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de adecuados valores de densidad.

Para la preparación de las muestras, obtenidas después del ciclo de cocción en una matriz vítrea, se desbastaron en una máquina pulidora de la casa STRUERS, compuesta por dos elementos: un cabezal, modelo RotoForce-4, provisto de un revólver giratorio con capacidad para seis muestras que controla la carga aplicada y el tiempo de pulido. Este está acoplado a una plataforma con dos platos giratorios modelo RotoPol-

22, que permite controlar la velocidad de giro de los mismos. El paño empleado como abrasivo es de SiC con un tamaño de grano de $26\ \mu\text{m}$ y el lubricante utilizado fue agua.

Los experimentos de desgaste se llevaron a cabo en un tribómetro MICROTTEST, modelo MT/60/NI (Figura 2.5 A) Esta técnica consiste en desplazar la muestra a una velocidad constante mientras se le aplica una fuerza perpendicular con un punzón, cuya punta de contacto es una bola de alúmina de un 99.99% de pureza⁸. El punzón esta unido al extremo de un brazo balanceado instalado en un soporte móvil sobre el cual se aplica la carga (Figura 2.5 B). En nuestro caso el equipo cuenta con un módulo adecuado para la realización de ensayos en modo “*pin on disk*”, consistente en una base giratoria donde se soporta la muestra que gira a una velocidad constante de 180 rpm aplicando una carga constante sobre el punzón de 6 N (Figura 2.5 C). El “*pin*” se encuentra a un radio de 2 mm del centro de la muestra dando un camino de desgaste de 4 mm de diámetro.

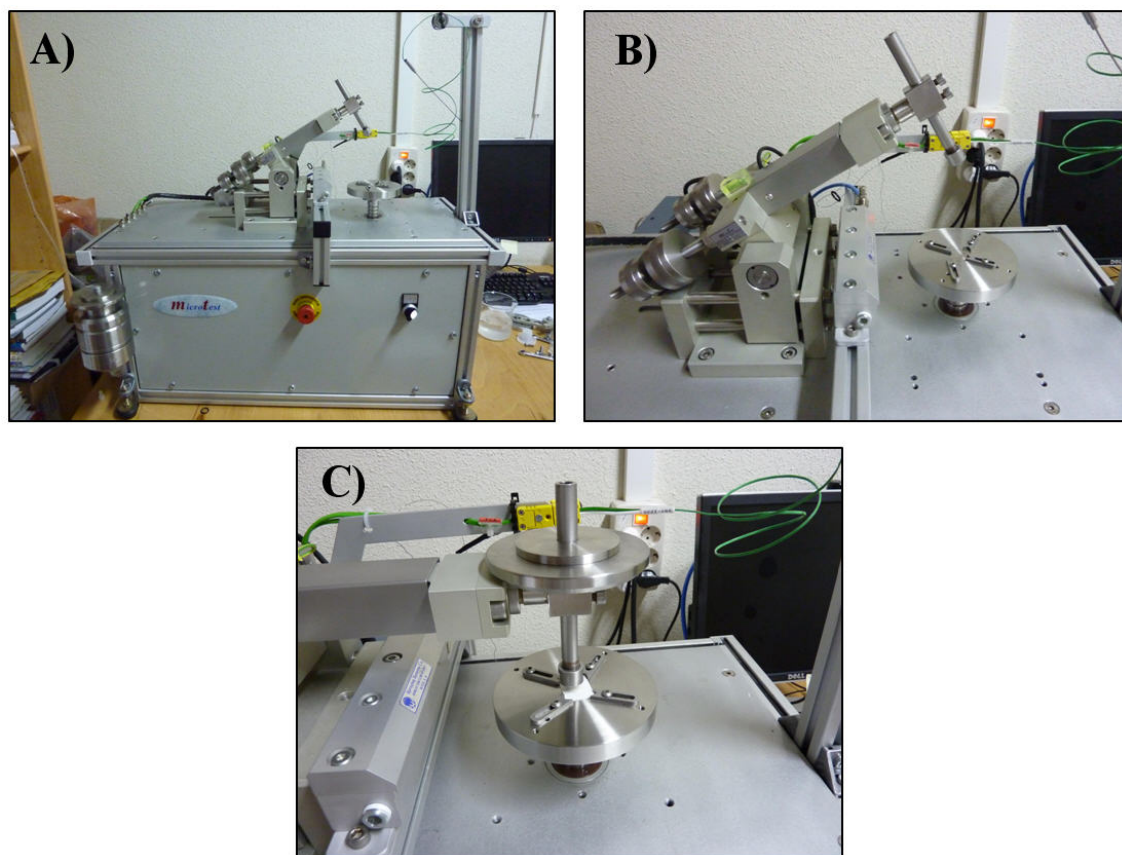


Figura 2.5. Tribómetro utilizado en el ensayo de desgaste (A), brazo del tribómetro (B) y accesorios para realizar el ensayo de *pin on disk*.

El desgaste de las muestra se midió por diferencia de volumen en los mismos tiempos de ensayo mediante la ecuación⁹:

$$w = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot S} = \frac{V}{F_N \cdot S} \quad (2.8)$$

donde w es el desgaste de las muestras expresado en mm^3/Nm , Δm es la pérdida de masa, ρ es la densidad del material de referencia, F_N es la carga normal aplicada y S es la distancia total recorrida por el pin. En nuestro caso la pérdida de masa y la densidad pueden ser sustituidas por el volumen eliminado que ha sido obtenido mediante la utilización de un perfilómetro.

El volumen eliminado durante el ensayo de desgaste se calculó mediante el uso de un perfilómetro modelo Form Talysurf Intra. Este perfilómetro es un instrumento de muestreo topográfico superficial que desplaza un palpador que posee un rango de 1 mm, con una resolución de 16 nm sobre la pieza a medir en el eje X. El palpador posee una punta de diamante con un radio de 2 μm y para obtener una superficie en 3D, se utiliza de forma conjunta una unidad de avance automatizada que se desplaza en el eje Y hasta 50 mm.

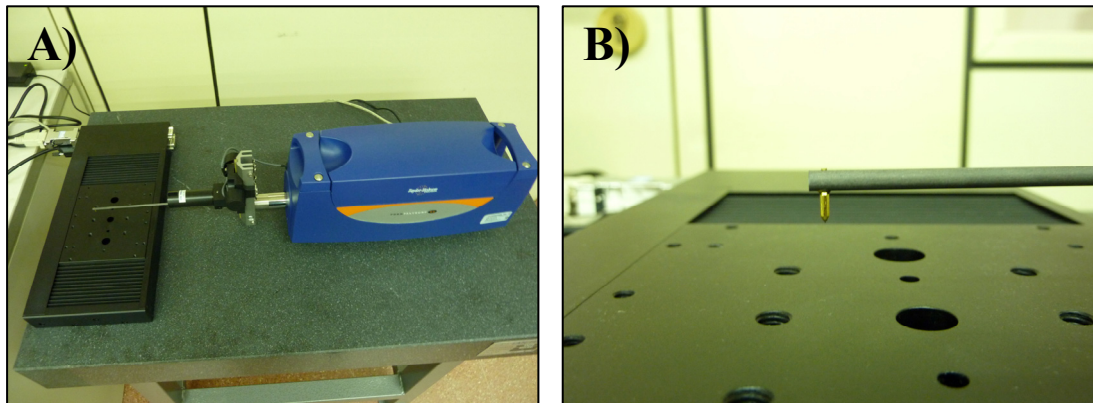


Figura 2.5. Perfilómetro utilizado para medir el volumen en el ensayo de desgaste, (A) Perfilómetro completo con la mesa, y (B) detalle de la punta.

Los datos adquiridos en el perfilómetro se han examinado con un programa de tratamiento de imágenes en 3D, donde se han obtenido imágenes tridimensionales de las huellas de desgaste de las diferentes muestras. En la Figura 2.6 se muestra un ejemplo de una superficie obtenida en una moneda de 50 céntimos.

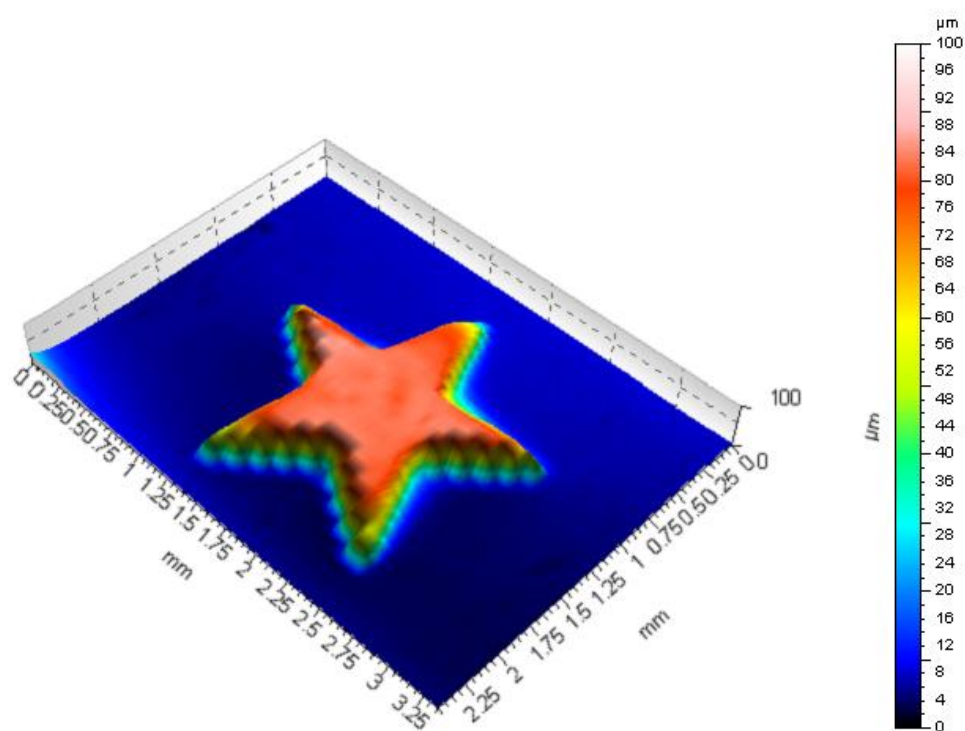


Figura 2.6. Detalle de una estrella de una moneda de 50 céntimos.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Faraldos, C. Goberna, Eds., *Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales*, **2002**.
- ² S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am Chem. Soc* **1938**, 62, 309.
- ³ J. F. Watts, *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Ed. John Wiley & Sons **2003**.
- ⁴ E. Snyders, J. H. Potgieter, J. T. Nel, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* **2005**, 105, 459-464.
- ⁵ D. H. Brainard, **2003**, "Color Appearance and Color Difference Specification". In Shevell, Steven K.. *The Science of Color* (2 ed.). Elsevier. p. 206. ISBN 0444512519.
- ⁶ G. Elssner, et al., *Ceramic and ceramic composites: Materialographic*, P. Elsevier.
- ⁷ P. Miranzo, J. S. Moya, *Ceramics International* **1984**, 10, 4, 147-152.
- ⁸ M. S. Suh, *Wear* **2008**, 264, 9-10, 800-806.
- ⁹ K. Kameo, K. Friedrich, J. F. Bartolomé, M. Díaz, S. López-Esteban, J. S. Moya, *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, 23, 15, 2867-2877.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS OXÍDICAS, METALES Y DOBLES DEPOSICIONES SOBRE SEPIOLITA

3.1 PROCESO DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS

El presente trabajo se va a centrar tanto en la síntesis de nanopartículas oxídicas, metálicas como en las síntesis dobles de varios metales mediante coprecipitación y su introducción en una matriz de sepiolita para evaluar su utilización en diversas aplicaciones.

La síntesis de las nanopartículas, óxidos, metales y dobles deposiciones, se llevó a cabo utilizando el método que se describe a continuación^{1,2}. En primer lugar, la sepiolita fue dispersada mediante alta cizalla en un agitador Silverson a 4000 rpm durante 5 minutos en agua ultrapura (18,2 MΩ·cm) con una concentración del 6% en peso para conseguir la mayor desfibrilación posible de los haces de fibras de la sepiolita. Esta suspensión se acidificó mediante la adición de HCl o HNO₃ en función de la sal del metal a precipitar para activar la matriz. Posteriormente, se mezclaron 150 ml de esta suspensión de sepiolita con 100 ml de cada solución acuosa o ácida de las sales metálicas correspondientes, con una concentración final entre el 15 y el 60% en peso, para su utilización en distintas aplicaciones.

La suspensión se homogeneizó mediante agitación vigorosa utilizando un agitador de palas de teflón usando una velocidad de 2000 rpm (Figura 3.1). Este paso del proceso, es fundamental para la formación de nanopartículas monodispersas con un tamaño controlado en las fibras de sepiolita, ya que la desfibrilación de los haces de sepiolita, permite una mejor homogeneización y un aumento de la superficie de contacto de los cationes que se encuentran en la suspensión ácida de sepiolita con el agua. De este modo se evita que se formen aglomerados de los hidróxidos u oxidróxidos precipitados sobre la fibra y que son los precursores de las nanopartículas metálicas u oxídicas.

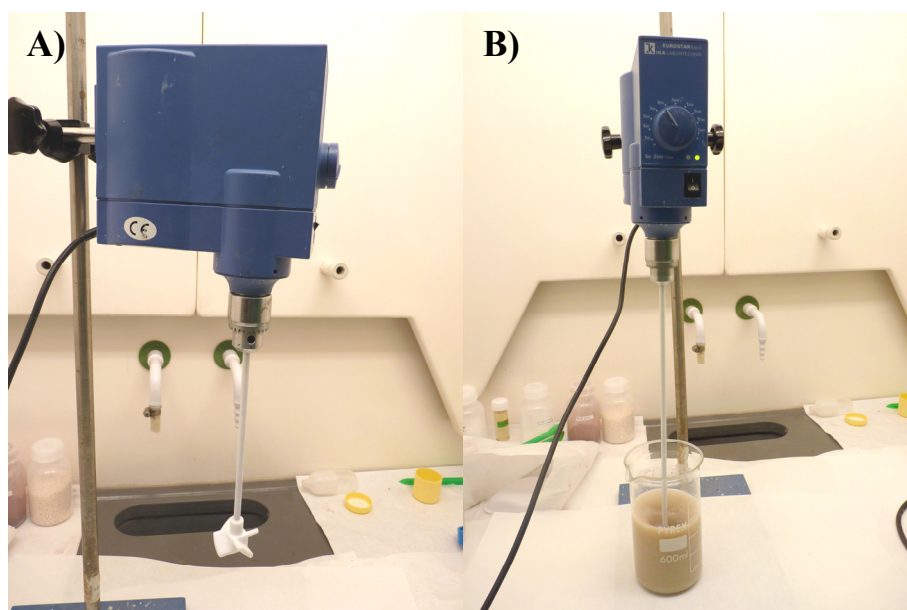


Figura 3.1. Imagen del dispositivo de agitación con las pala de teflón (A), dispositivo agitando una suspensión de sepiolita (B)

La precipitación se llevó a cabo bajo agitación constante y vigorosa mediante la adición controlada de una disolución 1M de NaOH^3 . Finalmente, la suspensión se filtró a vacío y se lavó con agua ultrapura para eliminar los restos de sal formados en la precipitación. El filtrado se secó a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas y se molió en un molino de bolas.

El polvo obtenido fue tratado térmicamente en un rango de temperaturas comprendido entre 100 y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en diferentes atmósferas dependiendo del producto final requerido. En el caso de la síntesis de dobles metales, para obtener nanopartículas metálicas se trató térmicamente el polvo en una atmósfera de $90\%\text{Ar}/10\%\text{H}_2$, mientras que para formar el óxido, se trató en una atmósfera oxidante.

Las nanopartículas obtenidas mediante la utilización de este método de síntesis se muestran en la tabla 3.1.

	Nanopartículas obtenidas	Sal precursora	Aplicaciones	Rango tamaños (nm)	Páginas
Metales	Pd	PdCl ₂	Plasmónica, Efectos estéticos	12	71
Óxidos	ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Opacificante, aumento a la resistencia al desgaste	5	74
	TiO ₂	TiCl ₄	Fotocatálisis	9	79
	SnO ₂	SnCl ₄ ·5H ₂ O	Fotocatálisis	3	81
	CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fotocatálisis	3	83
Precipitaciones dobles	Fe y Cu	FeCl ₃ ·6H ₂ O CuCl ₂ ·2H ₂ O	Efectos estéticos	13 y 100	86
	Ag y Cu	CuCl ₂ ·2H ₂ O AgNO ₃	Plasmónica, Efectos estéticos	20	91
	Sn y Cu	SnCl ₄ ·5H ₂ O CuCl ₂ ·2H ₂ O	Plasmónica, Efectos estéticos	25 y 60	93
	Zn y Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Plasmónica, Efectos estéticos	9 y 75	95
	SnO ₂ /TiO ₂	SnCl ₄ ·5H ₂ O TiCl ₄	Fotocatálisis	15	96

Tabla 3.1. Nanopartículas obtenidas con sus sales precursoras, aplicaciones rango de tamaños y página de esta tesis en la que se describen.

3.1.1. OPTIMIZACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA EN LA SEPIOLITA

El proceso de obtención de nanopartículas en sepiolita comienza con la activación ácida de la arcilla. Para determinar el grado óptimo de lixiviación, se han estudiado los cambios que se producen en la estructura de la sepiolita mediante el tratamiento ácido para generar las suficientes vacantes octaédricas, antes de que colapse la estructura de la sepiolita⁴⁻⁹. En primeros ensayos a pH>2, se comprobó que solamente se activaban los silanoles externos, mientras que a pH<2 se producía la eliminación de

los cationes magnesio de la capa octaédrica activando los silanoles internos. De este modo se acidificó con HCl hasta llegar a un pH de cero, y se dejó en agitación durante diferentes periodos de mantenimiento, que fueron: 1, 2, 3, 6 y 24 horas. A continuación, se realizaron medidas de la superficie específica así como un análisis químico de las muestras lixiviadas a los distintos tiempos para relacionar la cantidad de cationes magnesio lixiviados con la cristalinidad de la sepiolita.

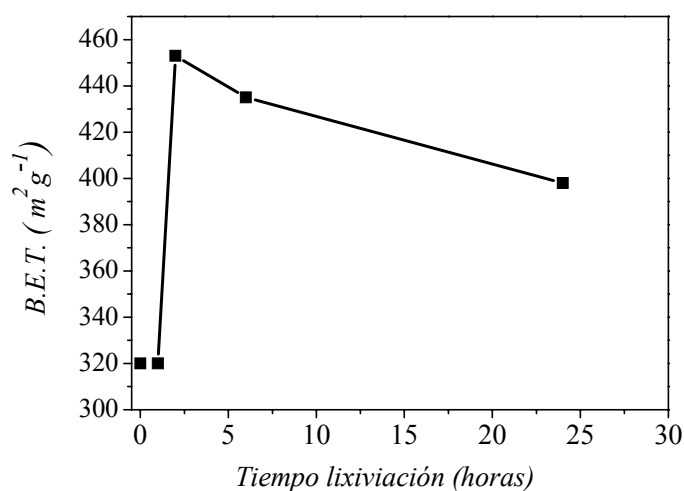


Figura 3.2. Variación de la superficie específica en función del tiempo de lixiviación

La Figura 3.2 muestra que el tratamiento ácido durante una hora prácticamente no modifica su superficie específica manteniendo de ese modo estable su estructura cristalina. Sin embargo, cuando se deja la muestra dos horas a pH=0 se produce un aumento drástico de la superficie específica asociado a la pérdida de estabilidad de la estructura (Figura 3.2).

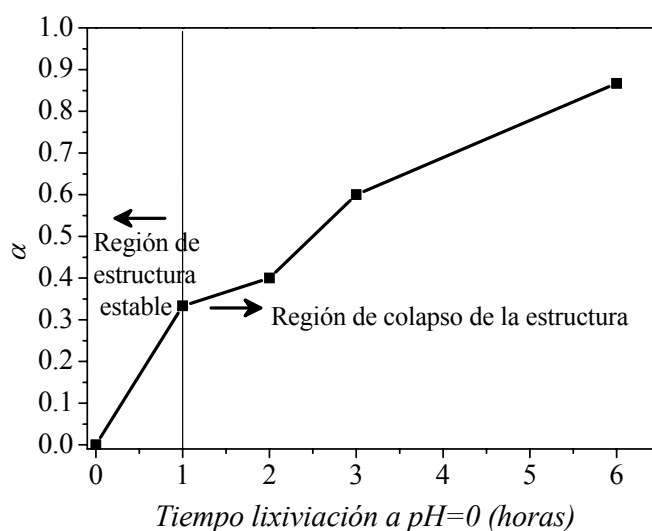


Figura 3.3. Fracción de cationes magnesio lixiviados a diferentes tiempos

En la Figura 3.3 se puede observar que la fracción máxima de cationes magnesios que se pueden lixiviar al cabo de una hora, es decir, sin modificar significativamente la estructura de la sepiolita es $\alpha = 0,33$, que corresponde con el 5% en peso de sepiolita.

Una hipótesis plausible es que estos cationes magnesio lixiviados son los situados en los bordes de la capa octaédrica y un tercio de los cationes situados en la capa más próxima al borde⁴ (Figura 3.4).

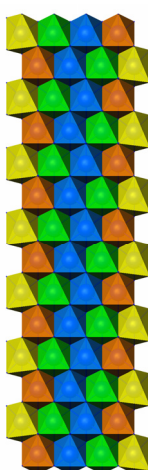


Figura 3.4. Detalle de la capa octaédrica de magnesio, donde los distales aparecen en amarillo, los que están cerca del borde en naranja, los que están cerca del centro en verde y los que están en el centro en azul.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, parece claro que $\alpha = 0,33$ es el grado de lixiviación óptimo producido durante el tratamiento ácido para generar la mayor cantidad de vacantes en el borde de la capa octaédrica de magnesio. La reacción que tiene lugar en este proceso es la lixiviación de los cationes magnesio y posterior formación de grupos silanoles en la estructura de la sepiolita:

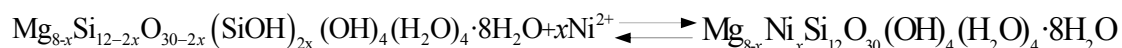


3.1.2. PROCESO DE INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN SEPIOLITA

Una vez conocida la influencia del grado de lixiviación en la estabilidad de la sepiolita, es posible formar las vacantes octaédricas que permitan la incorporación de la mayor cantidad de cationes metálicos, de manera que se pueda obtener una distribución homogénea de nanopartículas. Para comprobar esto, se tomó como referencia el níquel y se procedió a la obtención de nanopartículas en las muestras lixiviadas para determinar su influencia en parámetros tales como el tamaño, la morfología y la estabilidad de estas nanopartículas en la sepiolita.

3.1.2.1 Estudio de las muestras de sepiolita con nanopartículas

Para este ensayo se ha elegido el catión Ni^{2+} porque su esfera de hidratación es muy parecida al de los cationes Mg^{2+} , y además los cationes de níquel son más fácilmente hidrolizables que los cationes Mg^{2+} por lo que muestra una adsorción a pH menores. La reacción que tiene lugar entre la sepiolita lixiviada y los cationes de níquel sería la siguiente:



Mediante la activación ácida a $\text{pH}=0$ durante una hora, se produce la formación de nuevos grupos silanoles en las vacantes octaédricas¹⁰. Si se añade una base en la

suspensión, la reacción se desplaza hacia la derecha, es decir, hacia la precipitación del níquel en la estructura de la sepiolita. Como la constante de solubilidad del hidróxido de níquel es menor que la del hidróxido de magnesio, desplaza a todos los magnesios que se han lixiviado de la capa octaédrica. De este modo la sustitución final de los cationes magnesio por los de níquel tiene lugar durante la adición de la solución de NaOH, debido al carácter anfótero de los grupos silanoles por la adsorción del metal en los sitios activos¹¹⁻¹³.



Si la fracción de los cationes magnesio lixiviada es igual o inferior a 0,33, la estructura de la sepiolita con nanopartículas de níquel se mantiene idéntica a la estructura de la sepiolita natural como se puede observar en la Figura 3.5 ii. Si la fracción de cationes magnesio lixiviados es mayor que 0,33, la estructura empieza a amorfizarse (Figura 3.5 iii y iv). En los difractogramas de rayos X se puede observar que al aumentar el tiempo de lixiviación se produce una pérdida de cristalinidad que se asocia a la formación de sílice amorfa en la muestra, tal y como se ha visto previamente. En el difractograma de rayos X de sepiolita de níquel tratada a pH=0 durante 24 horas (Figura 3.5 iv) se muestra que la estructura es prácticamente amorfa, y los cationes no pueden incorporarse en la estructura de la sepiolita, de modo que precipitan en la superficie de las fibras como Ni(OH)₂.

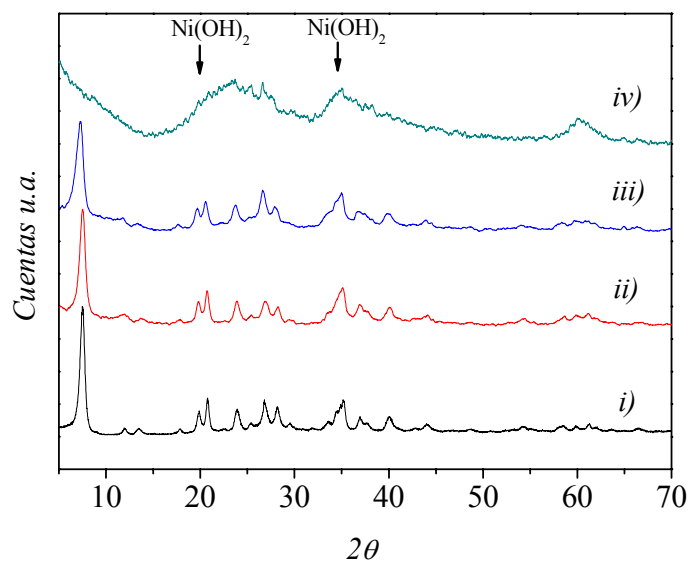


Figura 3.5. Difractograma de rayos X de i) sepiolita, y sepiolita de níquel tratada a pH 0 durante ii) 1 hora, iii) 2 horas y iv) 24 horas

Aunque la sepiolita mantiene su aspecto fibroso⁵, sus canales estructurales colapsan evitando la incorporación de los cationes metálicos cuando la fracción de los cationes magnesio es mayor que 0,33. Entonces estos cationes metálicos se adsorben como hidróxidos u oxihidróxidos metálicos sobre los silanoles que están situados en la superficie de la fibra.

La muestra obtenida de sepiolita de níquel se redujo a 550°C en una atmósfera de 90%Ar/10%H₂ para obtener las nanopartículas metálicas. En el siguiente difractograma de rayos X se manifiestan los picos del níquel metálico con claridad (Figura 3.6 ii). Los picos de la muestra tratada a pH=0 durante 1 hora son más anchos y con menos intensidad que los picos de la muestra tratada durante 2 horas, lo que indica que el tamaño de partícula es más pequeño en el caso de la sepiolita de níquel tratada a pH=0 durante una hora. El resto de picos que se observan en el difractograma pertenecen a la sepiolita anhidra.

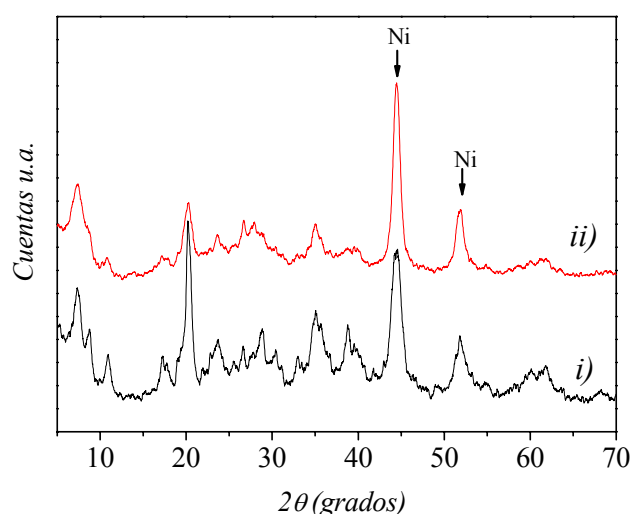


Figura 3.6. Difractograma de rayos X de sepiolita de níquel tratada a pH 0 durante i) 1 hora, y ii) 2 horas reducidas a 550°C en atmósfera de H_2/Ar

Para determinar con precisión el tamaño de las nanopartículas, se realizó un estudio microestructural de las muestras. En las siguientes micrografías obtenidas mediante MET (Figura 3.7) se puede observar que el tamaño de partícula de la muestra tratada a pH=0 durante 1 hora es de 6 nm mientras que para la muestra tratada durante 2 horas es de 15 nm. Las partículas más grandes de níquel se obtienen en las muestras donde se ha precipitado en la superficie de las fibras de sepiolita como $Ni(OH)_2$, que se corresponden con las que sufren un proceso de lixiviación más prolongados. Las fibras en este caso de la sepiolita están más rotas debido al tratamiento ácido. Sin embargo las fibras de las muestras tratadas durante 1 hora en ácido se mantienen con un aspecto similar a la de la sepiolita de partida.

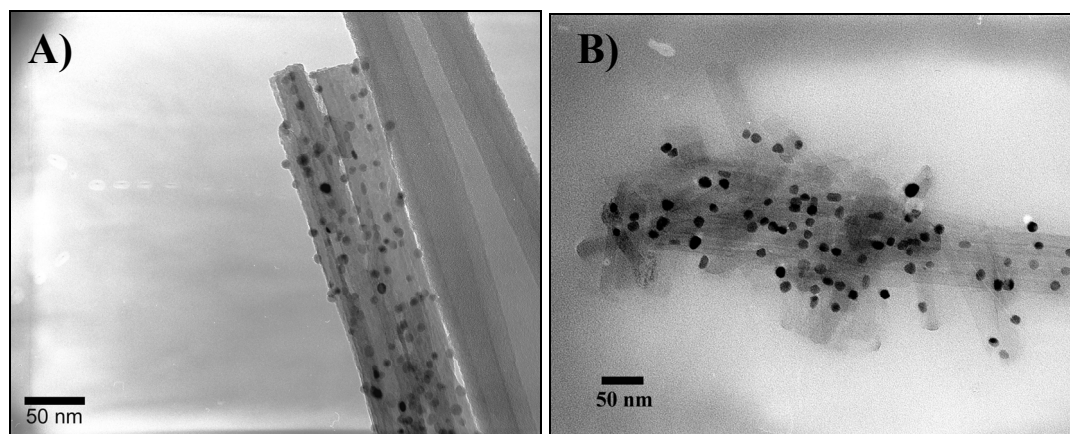


Figura 3.7. Micrografías de MET de las muestras de sepiolita de níquel tratada a pH 0 durante 1 hora (A), y 2 horas (B) reducidas a 550°C en atmósfera de H_2/Ar .

Si los cationes Ni^{2+} se incorporan a la estructura de la sepiolita, el tamaño medio de las partículas de níquel es menor. De este modo después del tratamiento de reducción, es posible obtener nanopartículas de Ni monodispersas a lo largo de los canales estructurales de la sepiolita debido a que se pliega la estructura por la eliminación del agua de coordinación y zeolítica, manteniendo a las nanopartículas protegidas de la oxidación⁴.

Como es bien sabido, las nanopartículas de Ni tienden a oxidarse rápidamente en contacto con el aire¹⁴. Para determinar la estabilidad de las nanopartículas de Ni obtenidas en las fibras de sepiolita se han sometido dos muestras de sepiolita con nanopartículas de Ni y distinto grado de lixiviación a un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de aire. En este caso se seleccionó una muestra donde la fracción lixiviada (α) es de 0,33 y otra con $\alpha < 0,33$ (Figura 3.8 A y B).

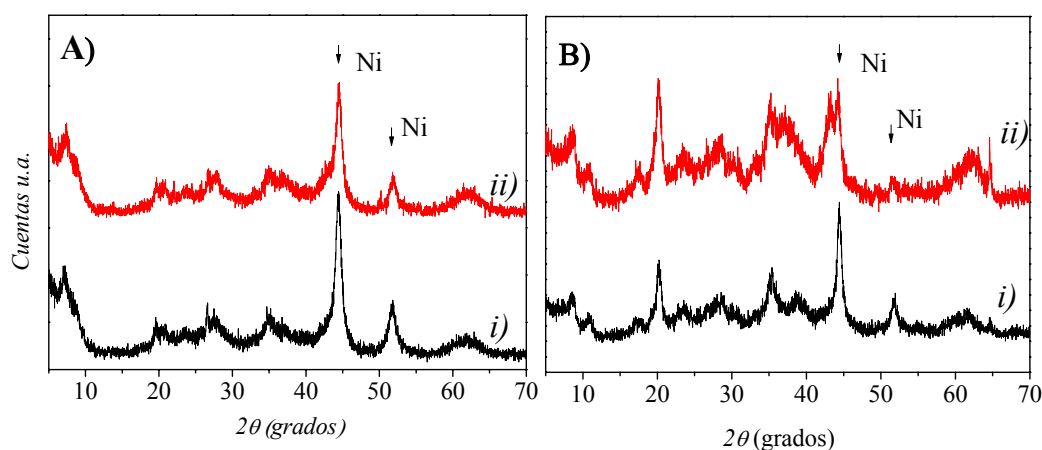


Figura 3.8. Difractograma de rayos X de sepiolita de níquel $\alpha=0,33$ (A) reducida a 550°C i) y calcinada a 250°C ii). Difractograma de rayos X de sepiolita de níquel $\alpha<0,33$ (B) reducida a 550°C i) y calcinada a 250°C ii).

Se observa que la muestra con la fracción lixiviada de 0,33 protege en mayor medida al níquel de la oxidación que la que ha tenido una lixiviación menor, lo que confirma el hecho de que las nanopartículas de níquel se encuentran protegidas por la matriz de sepiolita. Además algunas partículas metálicas de la muestra que ha sufrido una lixiviación menor se oxidan debido a que se encuentran en la superficie.

3.1.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Como una aplicación directa de este método, se ha realizado una síntesis de sepiolita con nanopartículas de paladio en estado metálico. Se ha elegido este metal, buscando efectos estéticos al introducirlo en una matriz vítrea. El precursor utilizado y el pH final se recogen en la tabla 3.2.

Metal	Sal precursora	Pureza (%)	pH precipitación
Pd	PdCl ₂	99.9	8

Tabla 3.2. Metal obtenido con su sal precursora, pureza, y pH de precipitación.

3.1.3.1. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE Pd

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se ha obtenido una sepiolita con un 15% en peso de Pd utilizando como precursor una sal de PdCl₂. Este metal es interesante desde el punto de vista de aplicaciones catalíticas, en electrónica y como se verá en este trabajo por sus propiedades ópticas (UV-Vis). Una fracción de esta muestra se redujo a 200°C en una atmósfera 10% H₂/90%Ar. En la Figura 3.9 se representan los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas y de sepiolita natural. La muestra precursor, que es la que no ha sufrido tratamiento térmico, posee un difractograma idéntico al de la sepiolita natural, mientras que la sepiolita-Pd reducida a 200°C posee los tres picos característicos del paladio metálico (ICDD: 87-0639) (Figura 3.9 iii). Sin embargo, se conservan los picos de sepiolita natural, debido a que la temperatura utilizada en el tratamiento térmico no ha sido lo suficientemente alta para conseguir plegar su estructura.

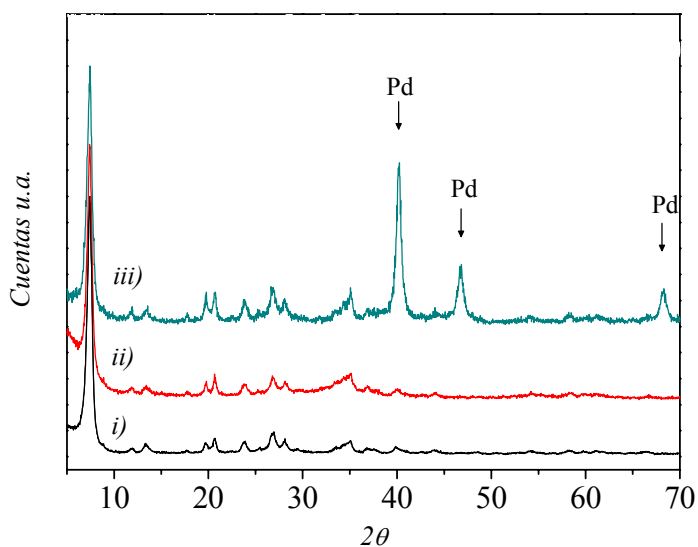


Figura 3.9. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con paladio (ii), y sepiolita con paladio reducida a 200°C (iii).

La morfología tanto del precursor como de la muestra reducida a 200 °C se observó mediante distintas técnicas microscópicas, electrónica de transmisión, de alta resolución, y técnica de campo oscuro anular de ángulo amplio. En la micrografía obtenida mediante microscopia de campo oscuro, de la sepiolita-Pd precursor (Figura 3.10 A), se observa una buena distribución de las nanopartículas depositadas en la superficie de la fibra de sepiolita.

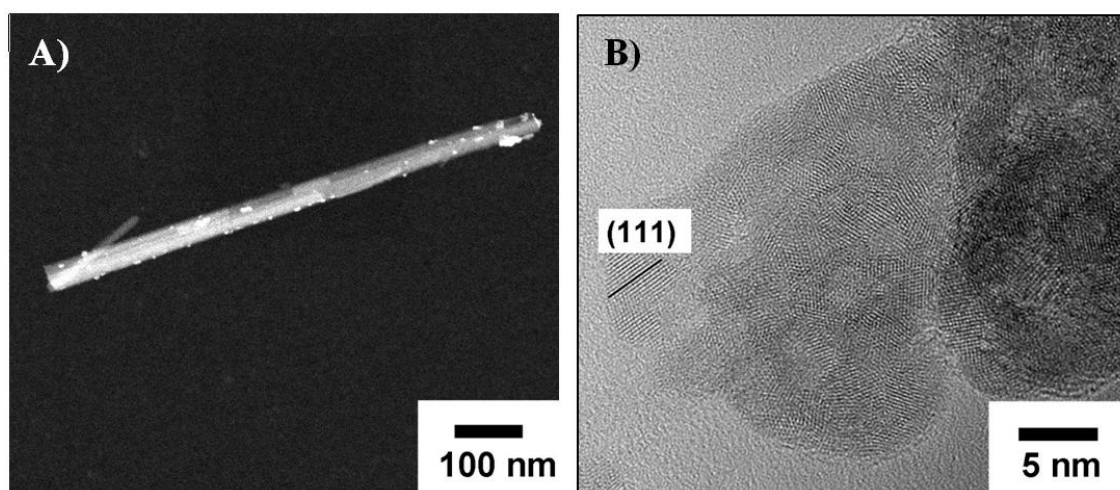


Figura 3.10. Micrografías utilizando la técnica de campo oscuro anular de ángulo amplio A), y MET de alta resolución B), de una muestra de sepiolita con paladio precursor

En la micrografía de alta resolución de esta muestra, se puede observar que algunos de los precipitados están formados por pequeños cristales nanométricos menores de 5 nm que están embebidos en las fibras de sepiolita. Estos cristales presentan un espaciado de 2.26 Å, el cual pertenece al plano (111) del paladio metálico. En la difracción de rayos X de la muestra sepiolita-Pd precursor no se observa ningún pico de difracción de paladio metálico, sin embargo si se puede apreciar la formación de este metal mediante MET.

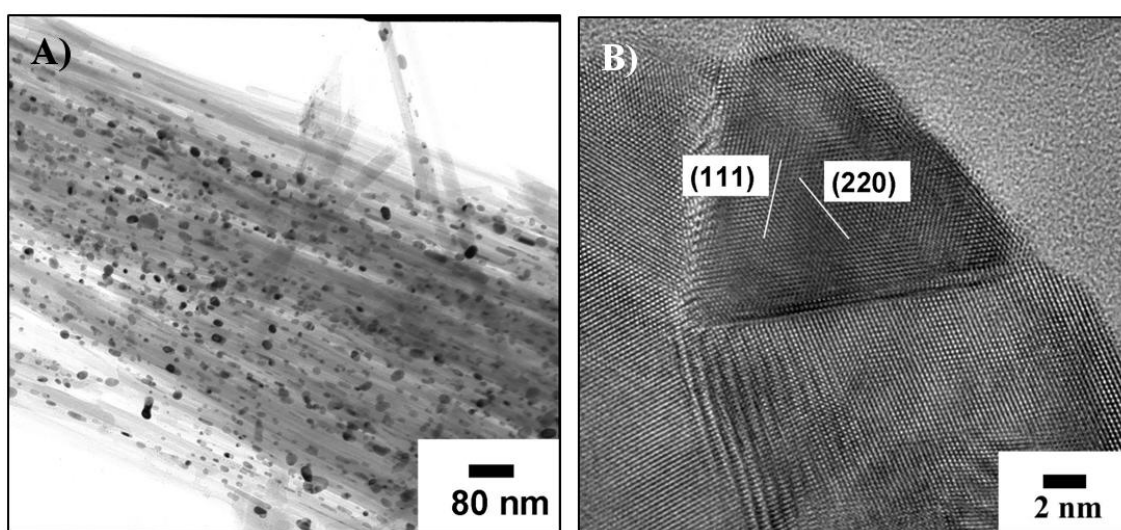


Figura 3.11. Micrografías de MET (A) y MET de alta resolución (B) de una muestra de sepiolita reducida a 200°C.

La muestra de sepiolita-Pd reducida a 200°C, presenta una buena dispersión de las nanopartículas de Pd metálico que promedian un tamaño medio de 12 nm, tal y como se observa en la micrografía de MET de la Figura 3.11 A). Mediante el uso de HRTEM (Figura 3.11 B) se puede observar que los cristales de Pd han crecido con respecto al precursor, y al aumentar la cristalinidad de las partículas debido al tratamiento térmico, se pueden apreciar los planos (111) y (220) característicos del paladio metálico.

3.1.4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS OXÍDICAS

La sepiolita puede albergar una gran concentración de nanopartículas debido a su alta superficie específica, y estas pueden anclarse tanto a los silanoles que están

situados en los canales como a los situados en la superficie de la fibra. Si bien existen en la literatura deposiciones de óxidos sobre sepiolita¹⁵, en ningún caso se ha utilizado una acidificación fuerte para activar los silanoles de la capa octaédrica de este silicato. Hasta ahora, se ha podido incorporar un 15% en peso de metales a las fibras de sepiolita con excelentes resultados de tamaño y dispersión de las nanopartículas². Sin embargo, se verá como este límite no es tan crítico en el caso de nanopartículas oxídicas, lo que abre la posibilidad de aplicar estos materiales en procesos industriales. Por su interés tecnológico, se han elegido los óxidos de Zr, Ti, Sn y Ce. En la tabla 3.3., se muestran las sales precursoras empleadas para la obtención de las nanopartículas detallando su pureza y el pH de precipitación para la formación de sus respectivos óxidos.

Óxidos	Sal precursora	Pureza (%)	pH precipitación
ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	≥99.5	8.8
TiO ₂	TiCl ₄	99,9	8
SnO ₂	SnCl ₄ ·5H ₂ O	≥98	7
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥99.999	8.8

Tabla 3.3. Óxidos obtenidos con sus sales precursoras, pureza, y pH de precipitación.

3.1.4.1. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE ZrO₂

En primer lugar, se realizó una síntesis con un 15% en peso de circonio siguiendo el proceso descrito anteriormente, para obtener un 20,3% en peso de circona nanométrica monodispersa después del proceso de calcinación. La sal utilizada en el proceso de síntesis fue ZrOCl₂·8H₂O, y el pH final de 8,8 para la precipitación del metal. Según se observa en el difractograma de la Figura 3.12, la muestra preparada (Figura 3.12 ii) tiene el mismo difractograma que la sepiolita de partida (Figura 3.12 i), aunque algo más amorfizado debido al ataque ácido que ha sufrido durante el proceso de activación. Esto indica que el polvo obtenido es un óxido de circonio hidratado muy amorfo. Para obtener el óxido de interés, este precursor se calcinó a distintas temperaturas con el fin de determinar la temperatura de formación de la fase tetragonal de la circona. A 900°C se obtuvieron los picos característicos de la circona en fase tetragonal, y el pico más intenso de la enstatita (2θ=28,3°) que se ajustan con los

número de ficha ICDD (Base de datos del “International Centre for Diffraction Data”): 88-1007 para la circona tetragonal y 86-0430 para la enstatita.

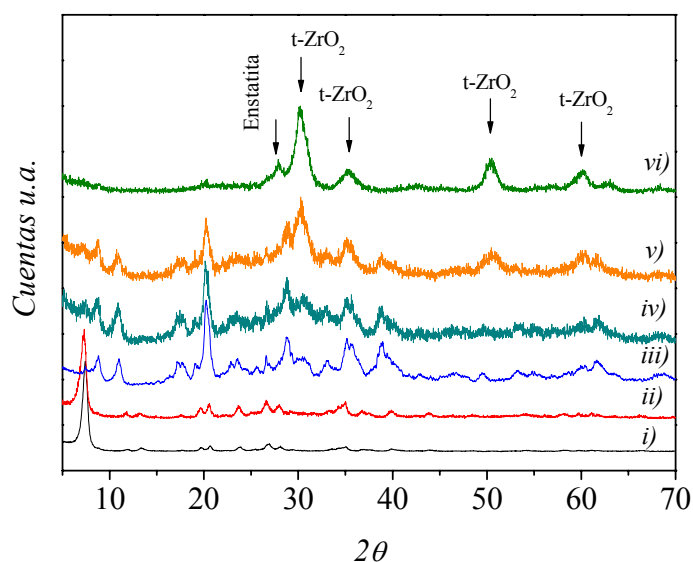


Figura 3.12. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con circona (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii), sepiolita con circona calcinada en aire a 600°C (iv), sepiolita con circona calcinada en aire a 750°C (v), y sepiolita con circona calcinada en aire a 900°C (vi).

Para estudiar la morfología, el tamaño y la distribución de las partículas situadas en las fibras de sepiolita se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión (MET). En la Figura 3.13 A se puede apreciar la ausencia de nanopartículas en la muestra de sepiolita dopada con circonio sin tratar térmicamente. Sin embargo, cuando esta muestra se calcinó a 900 °C, se observó la presencia de nanopartículas de ZrO₂ dispuestas homogéneamente a lo largo de las fibras de sepiolita y con un tamaño medio de unos 5 nm.

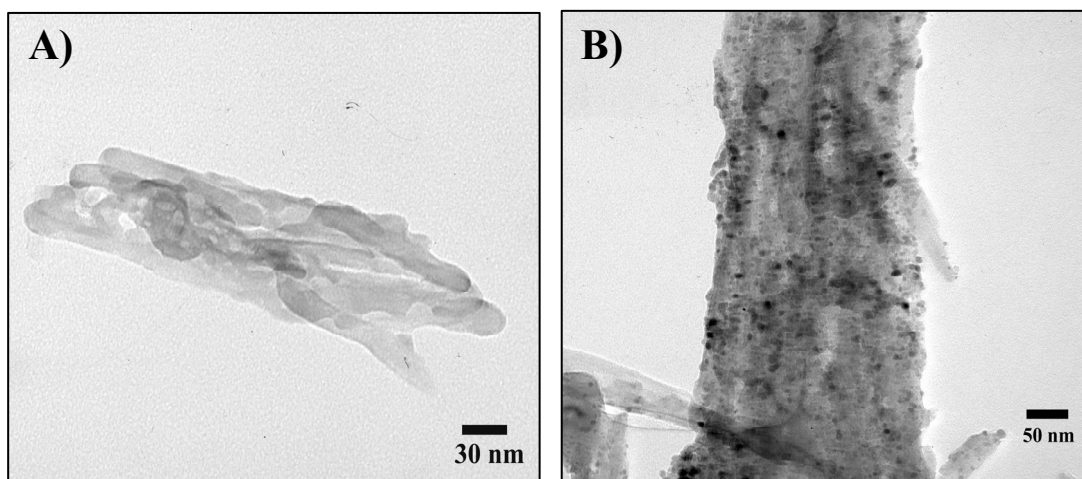


Figura 3.13. Micrografías de MET de la muestra de sepiolita de circonita precursor (A) y calcinada a 900 °C (B).

Teniendo en cuenta la posible utilización como aditivo en fritas comerciales para conseguir mejorar distintas propiedades como la opacidad y la resistencia al desgaste, se realizó un estudio para determinar la concentración máxima de circonita en la sepiolita así como la dispersión y tamaño de las nanopartículas. El aumento de la concentración de circonita sobre sepiolita es fundamental para obtener un cambio sustancial en las propiedades del material al incorporarlo en una matriz vítrea. Las concentraciones utilizadas en este estudio han sido del 20,3, 35 y 49,1% en peso de ZrO_2 . En la Figura 3.14 se presentan las distintas muestras con diferentes concentraciones de circonita antes del proceso de calcinación. En este caso no aparecen especies cristalizadas en la superficie, sin embargo, en el difractograma de las muestras obtenidas antes de calcinarlas se puede observar que según se va aumentando la concentración de circonio, va apareciendo un máximo en los difractogramas atribuible posiblemente a un gel amorfo¹⁶ de ZrO_2 que recubre las fibras de sepiolita.

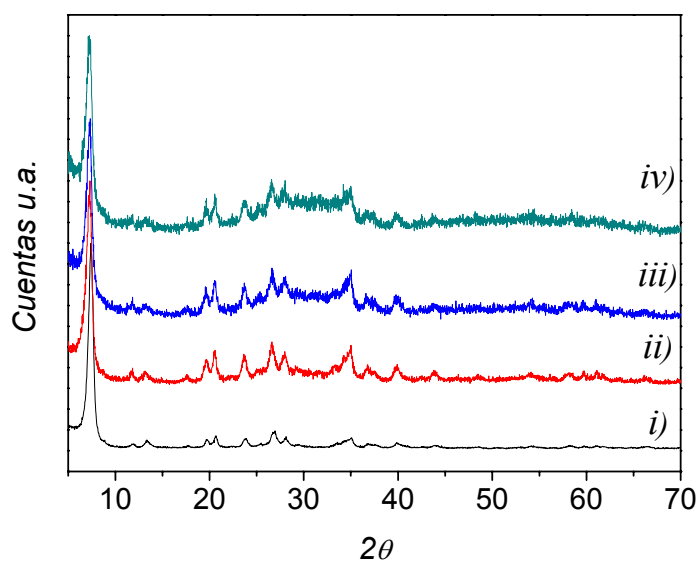


Figura 3.14. Difractograma de rayos X de sepiolita (i), sepiolita con circonita con 20,3% (ii), 35% (iii) y 49,1% en peso (iv)

Al calcar las distintas muestras a 900°C se formó en todas ellas circonita en fase tetragonal, aumentando la intensidad del pico a medida que se iba aumentando la concentración. En la Figura 3.15 se observa, además, un pico a $2\theta=28^\circ$ que se asocia a la enstatita.

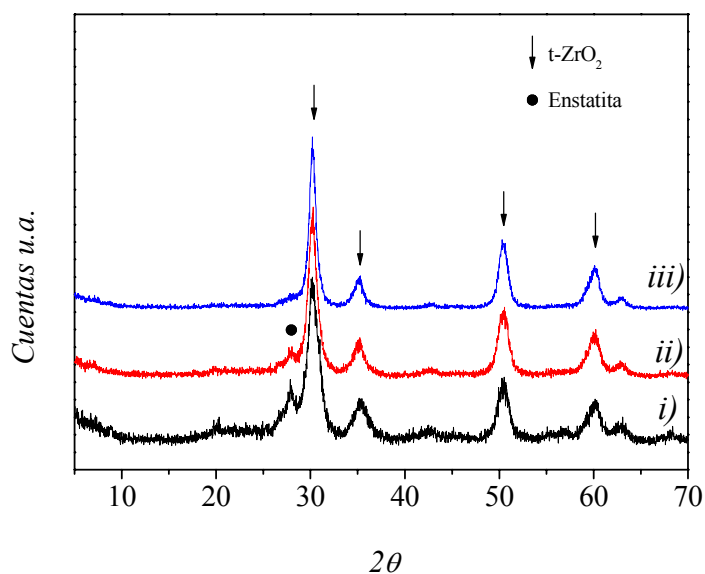


Figura 3.15. Difractograma de rayos X de sepiolita con circonita con un 20,3% (i), 35% (ii) y 49,1% en peso (iii).

Mediante el estudio microestructural de las muestras, se ha observado que cuando la muestra contiene un 20,3% en peso de circonia, las nanopartículas tienen un tamaño medio de 5 nm estando perfectamente distribuidas sobre las fibras (Figura 3.16 A). Al aumentar la concentración hasta el 35% en peso de circonia, el tamaño de partícula permanece invariable si bien se puede obtener algún pequeño agregado de partículas (Figura 3.16 B). Esta tendencia se incrementa cuando el contenido de circonia se aumentó hasta el 49,1% en peso. Para esta concentración, las fibras contienen de pequeñas nanopartículas de un tamaño de 5 nm de media (Figura 3.16 C), y como en el caso anterior, se observan agregados de partículas de unos 180 nm en las fibras (Figura 3.16 D).

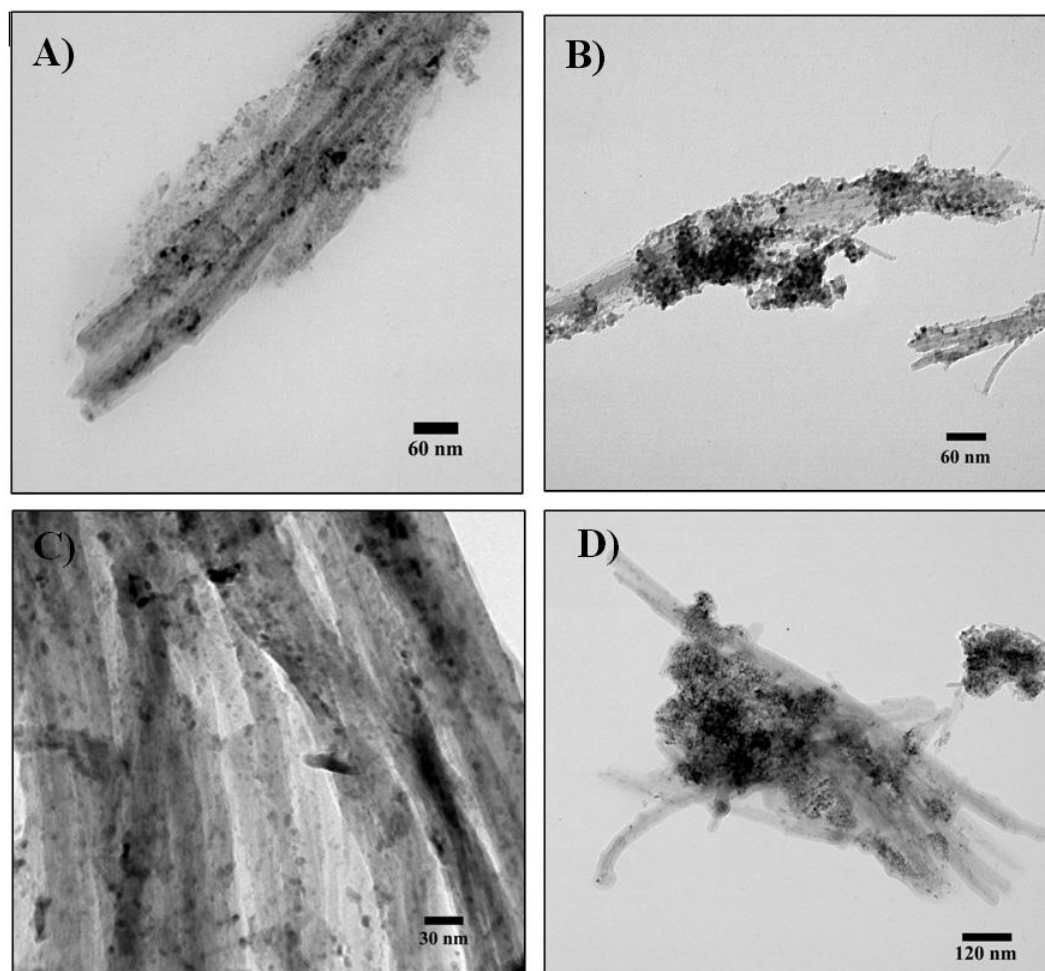


Figura 3.16. Micrografías de M.E.T. de las muestras de sepiolita de ZrO_2 calcinadas a $900^\circ C$ con A) un 20,3%, B) 35% y las muestras C y D) corresponde con el 49,1 % en peso a distintos aumentos

Estos resultados son un ejemplo de cómo funciona este proceso de obtención, ya que sin un tratamiento ácido adecuado ($\text{pH}=0$ durante una hora), o al aumentar la concentración por encima del límite que permite este silicato, el precursor precipita en la superficie formando aglomerados de mucho mayor tamaño.

3.1.4.2. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

Al igual que en el caso anterior, se ha obtenido una sepiolita con un 15% en peso de titanio sobre sepiolita para la formación de un 25% de TiO_2 nanométrico. En este caso la síntesis tiene lugar mediante la activación ácida de la sepiolita, la posterior adición del precursor metálico disuelto en medio ácido y su basificación hasta un pH de 8. Sin embargo, debido a las condiciones particulares del precursor de titanio (TiCl_4), que es muy fumante y tiende a precipitar rápidamente a temperatura ambiente, fue necesario enfriar tanto la pipeta de adición del precursor como el vaso de precipitados con una camisa de hielo para evitar una precipitación heterogénea fuera de las fibras.

En la Figura 3.17 se observan los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas después de calcinar a distintas temperaturas. La muestra de sepiolita con titanio sin calcinar posee un pico ancho y de poca intensidad a $2\theta = 25,3^\circ$ (Figura 3.17 ii) que se corresponde con el pico más intenso del dióxido de titanio en fase anatasa poco cristalizado (ICDD: 78-2486). En la muestra calcinada a 400°C aparece una mezcla de fases que corresponden a los picos de difracción característicos de la fase anatasa y de la fase brooquita.

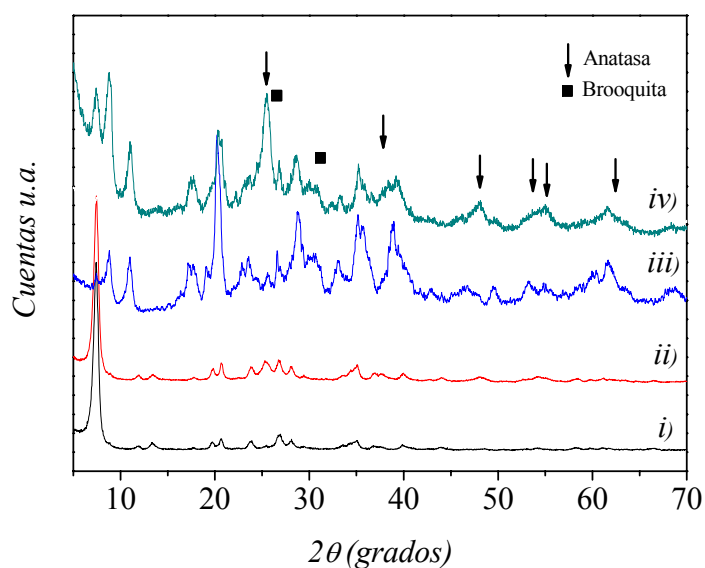


Figura 3.17. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con titanio (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con titanio calcinada en aire a 400°C (iv)

Las micrografías de MET de la Figura 3.18 muestran una buena dispersión de la nanopartículas y una distribución estrecha de tamaño en la muestra calcinada a 400 °C, donde el tamaño medio de las partículas de TiO_2 es de 9 nm.

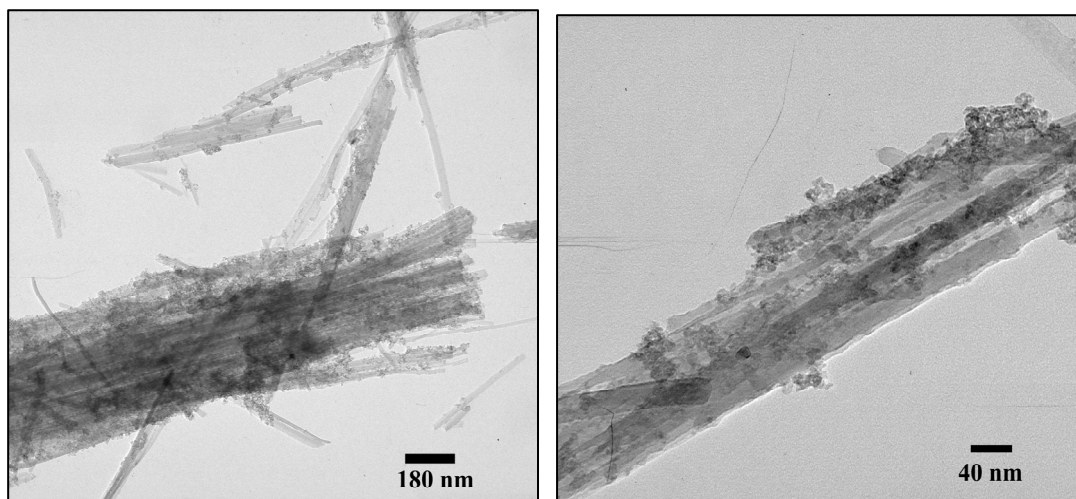


Figura 3.18. Micrografías de MET de la muestra de Sepiolita de TiO_2 calcinada a 400°C.

Se realizó un estudio mediante UV-Vis de esta sepiolita con nanopartículas de TiO_2 calcinada a distintas temperaturas para evaluar la variación de la absorbancia en función de la fase presente en la muestra. Como se puede observar en la figura 3.19 la

muestra que absorbe luz ultravioleta en mayor medida es la que está calcinada a 400°C, mientras que la que absorbe menos es la que está calcinada a 900°C. Comparando las muestras, se observa que el aumento de absorbancia empieza a producirse en la zona de 700 nm dentro de la zona visible del espectro, y sigue aumentando hacia la zona del ultravioleta. No se observa un desplazamiento en las bandas de las diferentes muestras. La mayor o menor absorbancia observada en función de la temperatura está relacionada con la presencia de los distintos polimorfos de la titania (brookita, anatasa y rutilo).

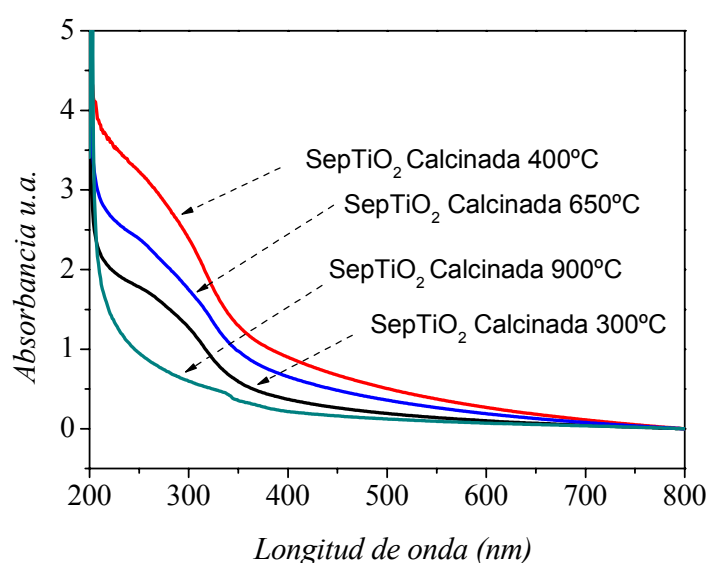


Figura 3.19. Espectros de absorción de una muestra de sepiolita con titanio calcinada a distintas temperaturas.

3.1.4.3. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se ha obtenido una sepiolita con un 19% en peso de SnO_2 . Para la obtención de estas nanopartículas, se utilizó una disolución de la sal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, llegando a un pH final de 7. Esta muestra fue calcinada a distintas temperaturas eligiendo como óptima la de 650 °C, ya que es donde se observa una mejor cristalización de las nanopartículas. En la Figura 3.20., la muestra sin calcinar presenta el mismo difractograma que la sepiolita, solo que algo más amorfo (Figura 3.20 ii). Cuando la muestra se calcinó a 650°C, el

difractograma presenta los picos característicos del SnO_2 (ICDD: 88-0287) (Figura 3.20 iii).

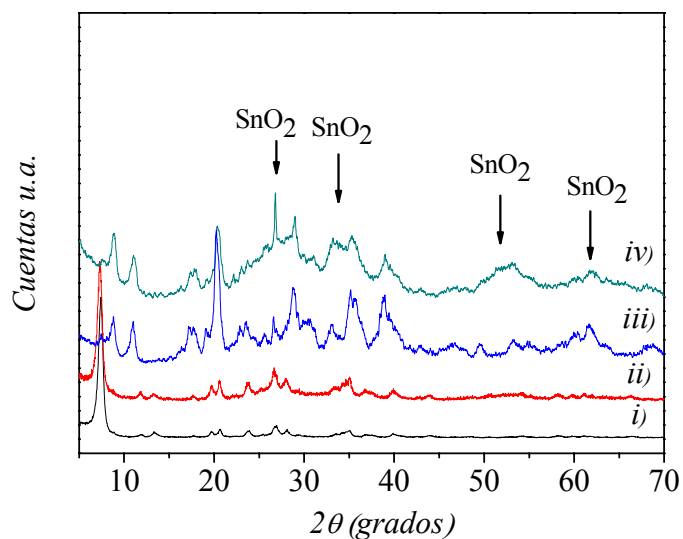


Figura 3.20. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con estaño (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii), y sepiolita con estaño calcinada en aire a 650°C (iv).

La Figura 3.21, corresponde a las micrografías de MET de la sepiolita con SnO_2 , donde puede observarse que las partículas están distribuidas por toda la fibra. El aspecto de las nanopartículas, podría ser debido a la descomposición de un gel de óxido de estaño hidratado formado durante el proceso de síntesis¹⁷. El precipitado tiene un tamaño medio de partícula de 3 nm.

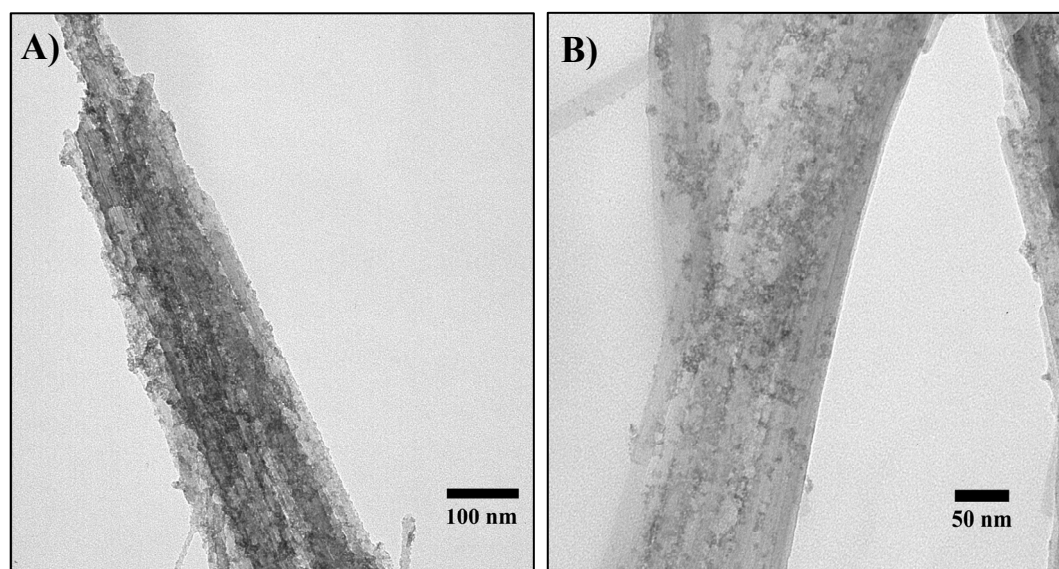


Figura 3.21. Micrográficas de MET de la muestra de sepiolita de SnO_2 calcinada a 650°C

3.1.4.4. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE CeO_2

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se ha realizado una síntesis de un 18,43% en peso de CeO_2 utilizando una concentración del 15% en peso de Ce metal partiendo de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y llegando hasta un pH de 8,8. Esta muestra se calcinó posteriormente a 700°C y como se puede observar en el difractograma, a esta temperatura aparecen los picos característicos del CeO_2 (ICDD: 81-0792).

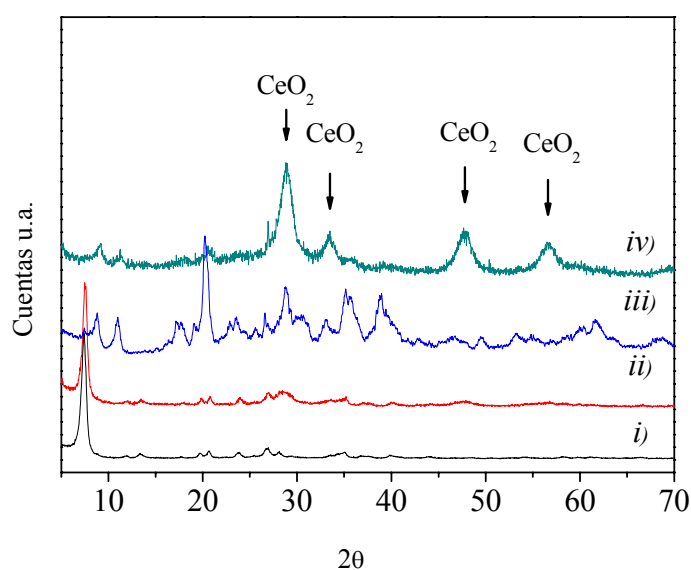


Figura 3.22. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita(i), sepiolita con cerio (ii) sepiolita calcinada a 600°C (iii), y sepiolita con cerio calcinada en aire a 700°C (iv).

En las micrografías electrónicas de transmisión se observa que las partículas tienen un tamaño medio de 3 nm y están recubriendo las fibras de sepiolita.

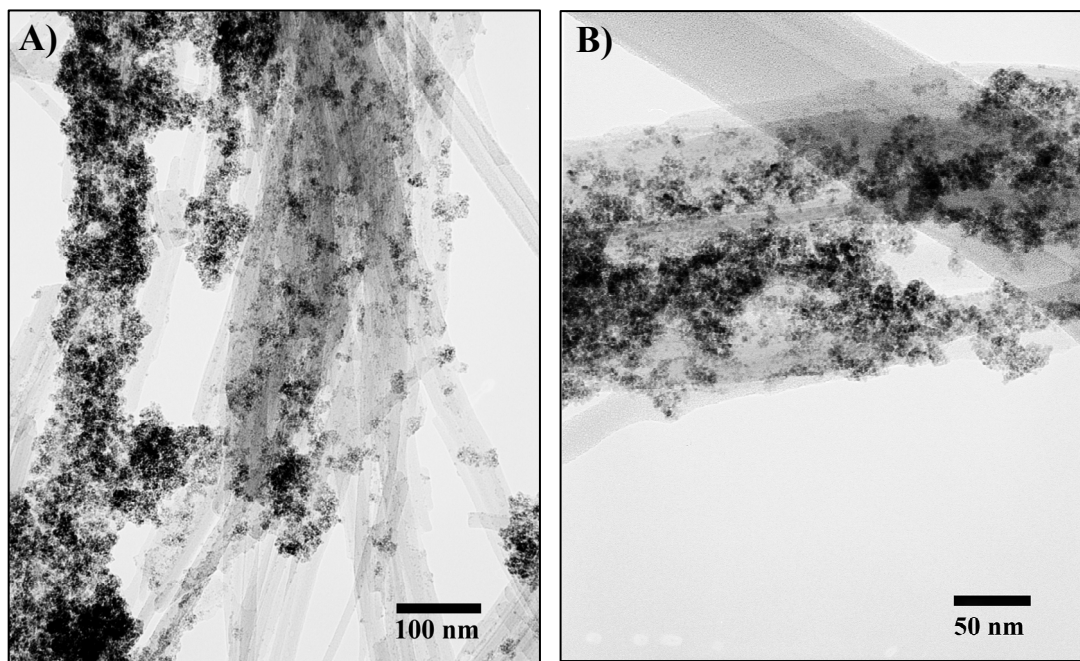


Figura 3.23. Micrografías de MET de una muestra de sepiolita con CeO₂ que ha sido calcinada a una temperatura de 700°C.

Esta muestra se caracterizó mediante espectroscopia UV-Vis, y como se muestra en la Figura 3.24, a la longitud de onda de 375 nm aparece un aumento de la banda de absorción observándose un máximo sobre 290 nm. Este hecho hace posible su utilización como agente fotocatalizador.

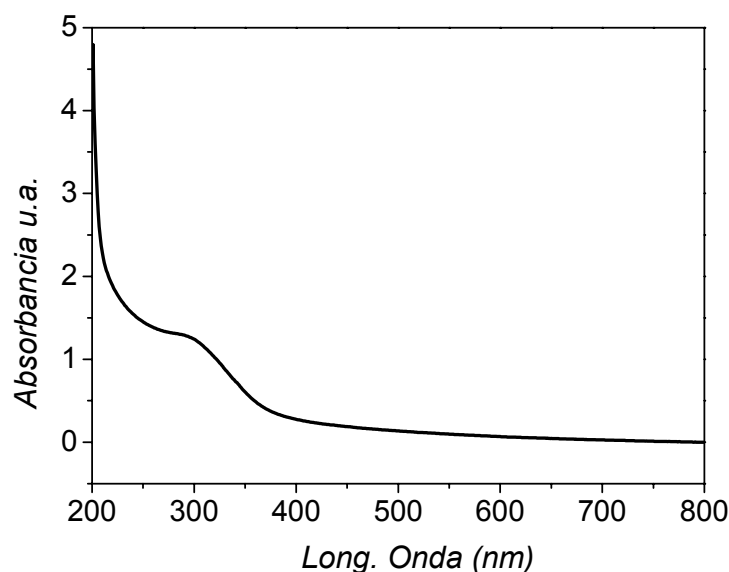


Figura 3.24. Espectros de absorción de una muestra de sepiolita con óxido de cerio calcinada a 700°C.

3.1.5. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN

Al igual que en el caso de las nanopartículas oxídicas, también se utilizó sepiolita como matriz para la obtención de nanopartículas de varios metales o varios óxidos de manera conjunta. El pH de precipitación de los dos metales es diferente, por lo tanto el pH final utilizado durante el proceso de síntesis viene dado por el catión más básico. Una gran diferencia entre los pH de precipitación de los dos metales conlleva que exista una coprecipitación fraccionada precipitando inicialmente el catión más ácido. Como se ha comentado anteriormente, según lo que se quiera obtener, metales u óxidos, el tratamiento térmico posterior se deberá realizar en atmósfera reductora o en atmósfera oxidante.

3.1.5.1. COPRECIPITACIÓN DE METALES

En este caso, los metales elegidos han sido FeCu principalmente buscando efectos estéticos al introducirlos en una matriz vítrea y SnCu, ZnCu y AgCu para aplicaciones ópticas mediante el estudio del plasmón de superficie como se verá posteriormente. La utilización de sepiolita como matriz para obtener mediante un tratamiento térmico

aleaciones de tamaño nanométrico que no se pueden obtener por vía húmeda. Se prepararon por separado las disoluciones de los metales correspondientes, y su adición a la suspensión de sepiolita se realizó de modo simultáneo durante el proceso de síntesis. Los precursores utilizados y los pH finales se muestran en la tabla 3.4.

Metales	Sal precursora	Pureza (%)	pH precipitación
Fe y Cu	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	6
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	
Cu y Ag	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	9
	AgNO_3	$\geq 99,9$	
Sn y Cu	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	6
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	
Cu y Zn	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	8
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	

Tabla 3.4. Dobles deposiciones obtenidas con sus sales precursoras, pureza, y pH de precipitación.

3.1.5.1.1 Sepiolita con nanopartículas de hierro y cobre

Se han realizado síntesis de mezclas de Fe y Cu con concentraciones comprendidas entre el 15 y el 60% en peso sobre sepiolita y con una proporción entre los metales de Fe:Cu de 45:55. Se observó la influencia de la concentración de metal en sepiolita en el efecto estético deseado. Las sales utilizadas durante la síntesis fueron $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se llegó hasta un pH de 6.

En el difractograma del precursor de la muestra que contiene un 15% en peso de los metales (Figura 3.25 i), se observan los mismos picos de la sepiolita, pero obteniéndose una señal con menos cuentas debido a la amorfización. En la muestra reducida a 650°C (Figura 3.25 iv), aparecen los picos característicos del cobre metálico (ICDD: 85-1326), el pico principal del hierro metálico (ICDD: 88-2324), el de la magnetita Fe_3O_4 (ICDD: 89-0691) y de un silicato de hierro (II) la fayalita (Fe_2SiO_4) (ICDD: 76-0852). El hecho de obtener una fracción de magnetita en la muestra, indica que la totalidad de hierro incorporado en la sepiolita no se ha reducido completamente hasta hierro metal. Por otro lado, otra fracción de hierro que estaba situada dentro de la estructura de la sepiolita ha reaccionado con la sílice que la contiene formando el silicato de hierro.

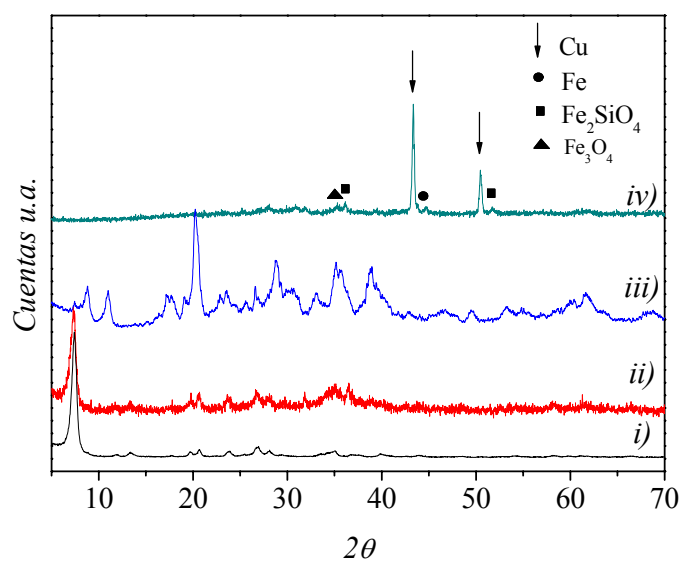


Figura 3.25. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con el 15% en peso de hierro y cobre (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con hierro y cobre con el 15% en peso reducida a 650°C (iv).

En las micrografías de M.E.T. que se muestran en la Figura 3.26 se observa una gran cantidad de nanopartículas distribuidas por las fibras de sepiolita con un tamaño medio de 13 nm, aunque también se hace visible la formación de algunas partículas de mayor tamaño (de 25 nm).

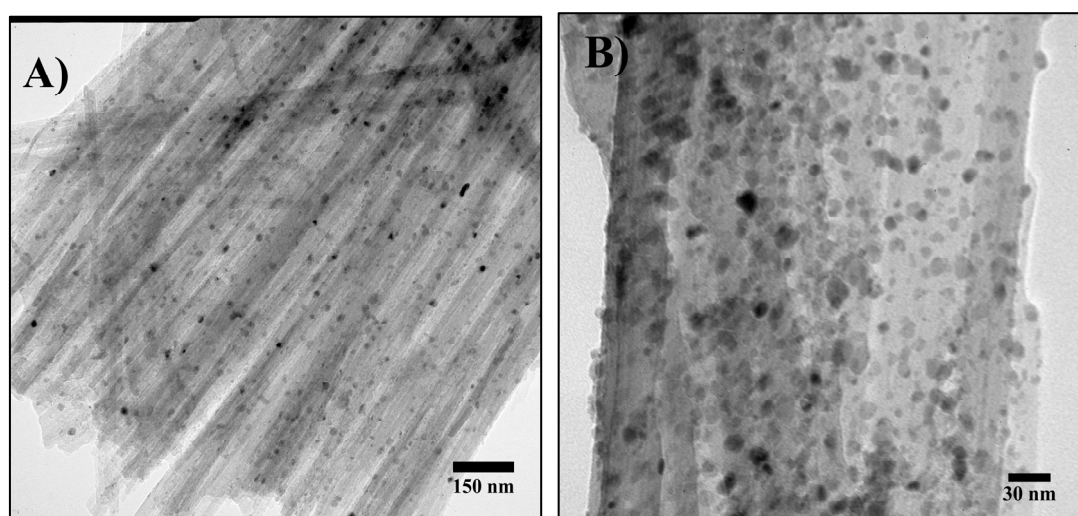


Figura 3.26. Micrografías de MET de una muestra de sepiolita con hierro y cobre que ha sido reducida a una temperatura de 650°C (A) y detalle de las partículas (B).

Para estudiar la variación de la dispersión y tamaño de las nanopartículas se han realizado síntesis con diferentes concentraciones en metal. Las concentraciones de metal (Fe y Cu) elegidas fueron 25, 35 y 60% en peso respecto a la sepiolita, siendo la relación entre el hierro y el cobre de 45:55. En el difractograma siguiente (Figura 3.27), se observa que según se va aumentando la concentración de los metales en las fibras de sepiolita, los precursores metálicos empiezan a precipitar en la superficie de la fibra una vez que han ocupado todos los huecos de la estructura creados durante la lixiviación. La especie que precipita se corresponde con el trihidroxicloruro de cobre (II) como se observa en la Figura 3.27 iv, para muestras con un contenido de metal del 60% en peso.

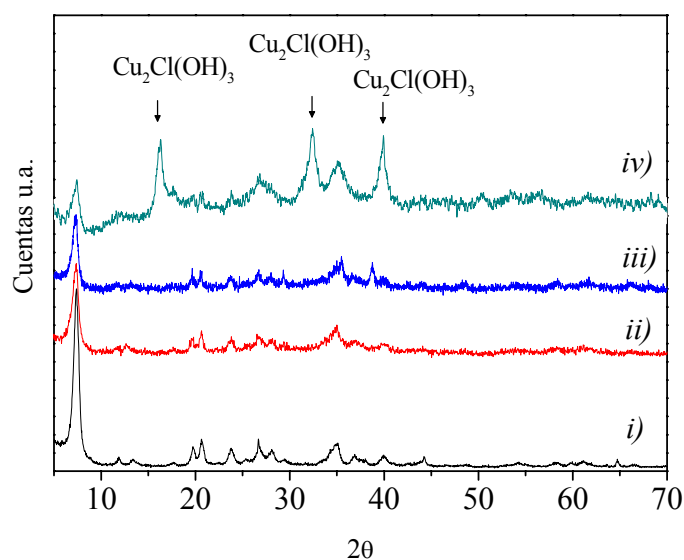


Figura 3.27 Difractograma de rayos X de sepiolita natural (i), sepiolita con hierro y cobre con un 25% (ii), 35% (iii) y 60% en peso (iv)

A continuación se realizó un proceso de reducción de todas las muestras con las distintas concentraciones de metal hierro y cobre en sepiolita a 650°C (Figura 3.28). En las muestras que contienen el 25% en peso de metal se observan claramente los picos de cobre metálico (ICDD: 85-1326), siendo en este caso difícil detectar el pico más intenso del hierro metálico a $2\theta = 45,78^\circ$, y de la magnetita (Fe_3O_4) a $2\theta = 35,46^\circ$. Cuando se incrementó la concentración al 35% en peso, aumentó la definición y la intensidad de los picos de cobre y de hierro metálicos, pero también aparecen los dos picos más

intensos de fayalita sobre $2\theta = 35,87^\circ$ y $51,36^\circ$. Cuando la concentración aumenta, también aumenta la cantidad de fayalita formada.

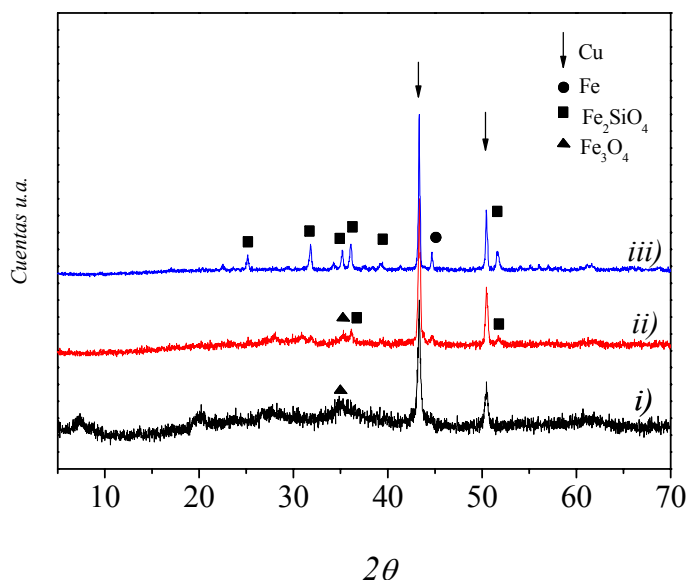


Figura 3.28 Difractograma de rayos X de sepiolita con hierro y cobre con un 25% (i), 35% (ii) y 60% en peso (iii) reducidas a 650°C

Para determinar el tamaño y homogeneidad de las nanopartículas en las diferentes muestras se utilizó la M.E.T. Como se puede observar en las micrografías de la Figura 3.29, según se va aumentando la concentración de los metales, aumenta el tamaño de las partículas. Las muestras que contienen un 25 y un 35% de hierro-cobre (Figura 3.29 A y B) presentan una elevada cantidad de pequeñas nanopartículas distribuidas en las fibras con un tamaño medio de 10 nm y 13 nm respectivamente. Sin embargo, en estas muestras ya empiezan a observarse la formación de algunos aglomerados de 40 nm y 100 nm respectivamente. La muestra que contiene un 60% en peso de metal (Figura 3.29 C y D), posee una microestructura distinta que las muestras que contienen menor cantidad de metal. En este caso se observan nanopartículas de entre 50 y 180 nm soportadas en las fibras y fuera de ellas.

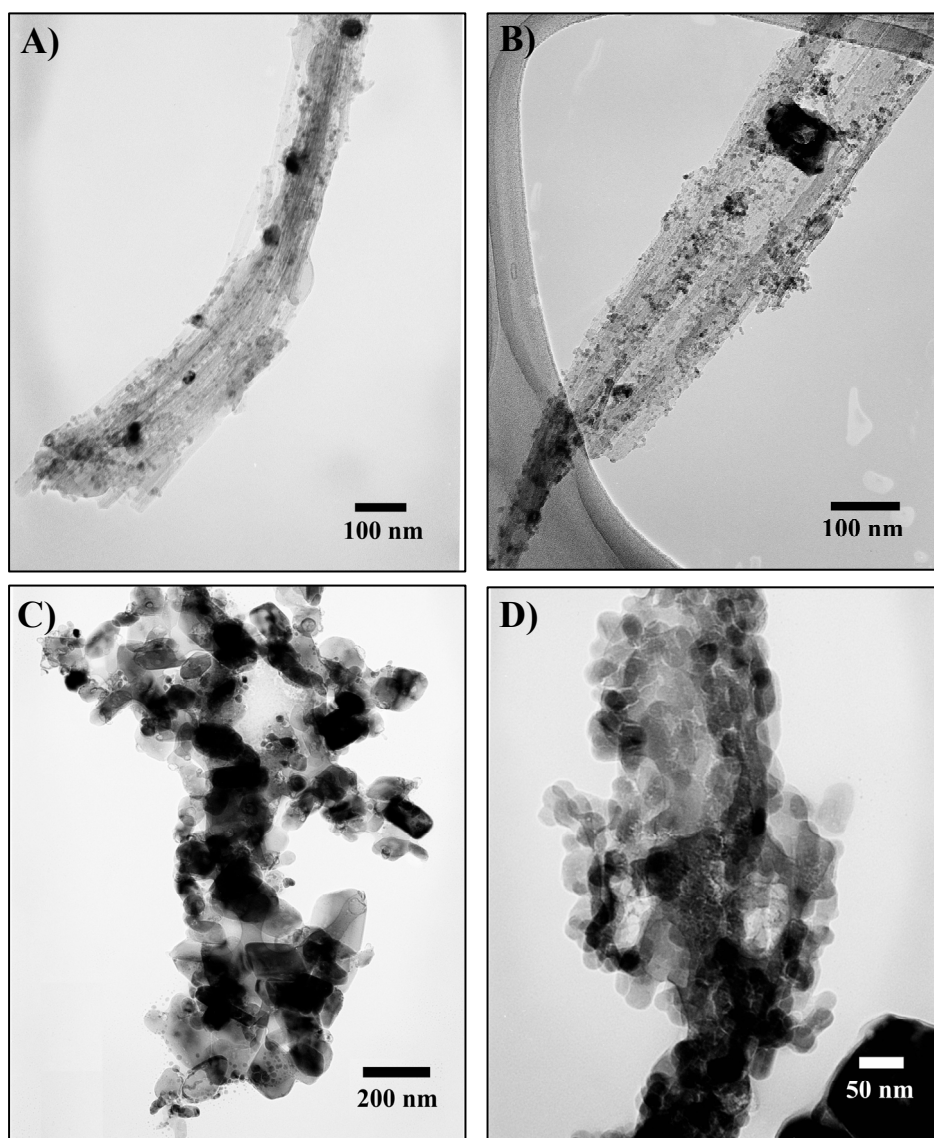


Figura 3.29. Micrografías de M.E.T. de las muestras de sepiolita de hierro y cobre reducidas a 650°C con A) 25%, B) 35% y las muestras C y D) corresponde con el 60% en peso a distintos aumentos

Todos estos datos indican que la concentración límite de metal en sepiolita es de un 35% en peso, ya que al superarlo la morfología y la distribución de las partículas cambian aumentando significativamente su tamaño a la vez que aparecen aglomerados fuera de las fibras de sepiolita. Esto parece indicar que con una cantidad de metal tan alta, se consiguen saturar todos los grupos silanoles que tiene la sepiolita, y al no existir más puntos de nucleación, el metal en forma de hidróxido, oxihidróxido u otra sal compleja, se deposita sobre las partículas ya precipitadas incrementándose el tamaño de

partícula. De igual modo esta saturación de los grupos silanoles hace que parte del metal precipite fuera de las partículas de sepiolita, formando aglomerados de mayor tamaño.

Una vez determinada la concentración máxima de metal que puede admitir la sepiolita, se ha escogido la del 35% para su utilización en la formación de esmaltes metalizados como se verá en el capítulo 7 de la presente tesis. Su composición viene detallada en la tabla 3.5.

Óxido	% en peso
SiO ₂	35,2
Fe ₂ O ₃	21,2
CuO	22,7
MgO	14,1
Na ₂ O	4,5
Al ₂ O ₃	1,56
K ₂ O	0,375
CaO	0,067
ZnO	0,3

Tabla 3.5. Composición expresada en óxidos de la sepiolita-Cu/Fe utilizada en la formación del esmalte.

3.1.5.1.2 Sepiolita con nanopartículas de plata y cobre

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se han realizado síntesis de sepiolita con AgCu con un contenido de un 15% en peso de metal sobre sepiolita teniendo los metales una proporción 1:1 molar. Las sales utilizadas fueron AgNO₃ y CuCl₂·2H₂O y se llegó hasta un pH de 9. Todo el proceso de síntesis fue necesario realizarlo en ausencia de luz debido a la fotosensibilidad de la plata catiónica, que haría que ésta precipitara fuera de las fibras de sepiolita. De este modo se ha podido controlar la precipitación mediante la adición de NaOH obteniendo una mejor dispersión en ausencia de luz. En el difractograma del precursor (Figura 3.30 ii) se pueden observar los picos característicos de la sepiolita, y otros con mayor intensidad y más finos que se corresponden con el cloruro de plata (ICDD: 85-1355). Esta muestra sufrió un tratamiento térmico de reducción con atmósfera al 10%H₂-90%Ar a una temperatura de 600°C. Después del tratamiento térmico a 600°C (Figura 3.30 iv),

aparecen los picos característicos de los metales cobre (ICDD: 85-1326) y plata (ICDD: 87-0720).

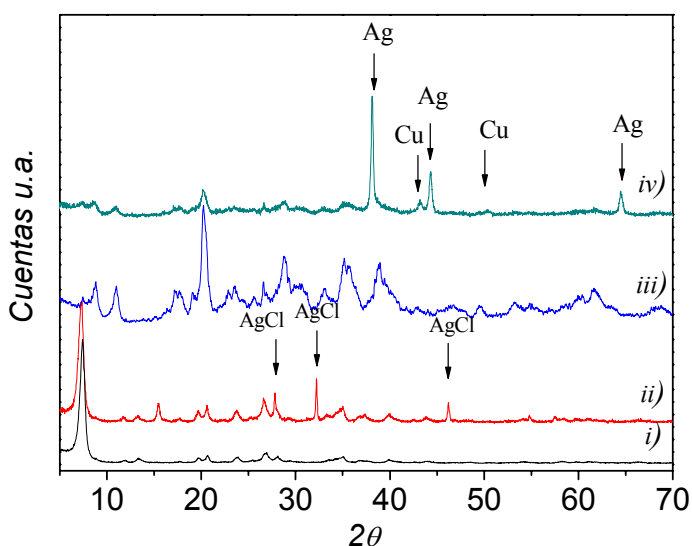


Figura 3.30. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con plata y cobre (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con plata y cobre reducida a 600°C (iv).

Según se puede observar en las micrografías de MET hay una buena dispersión de las partículas sobre la sepiolita con un tamaño medio de 20 nm (Figura 3.31 A). Comparando el tamaño medio con el de otras muestras, es algo mayor y como se muestra en la Figura 3.31 B las partículas aparecen recubiertas por una delgada capa, posiblemente de sílice, proveniente de la sepiolita.

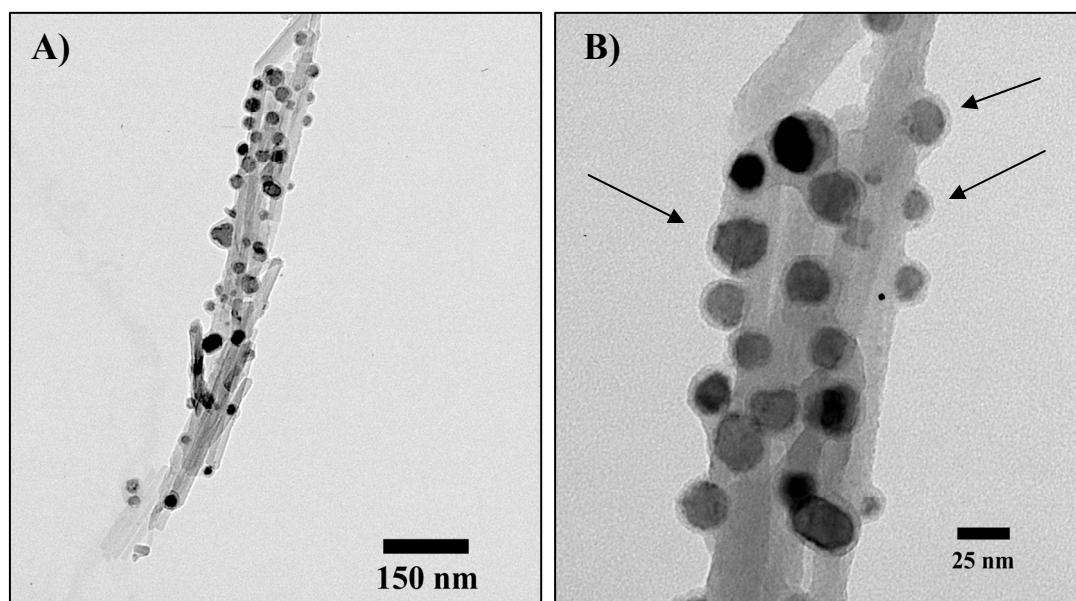


Figura 3.31. Micrografías de MET de una muestra de sepiolita con plata y cobre que ha sido reducida a una temperatura de 600°C. Las flechas de la figura B muestran el recubrimiento de las partículas.

3.1.5.1.3 Sepiolita con nanopartículas de estaño y cobre

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se realizó una síntesis con un porcentaje en peso de un 25% y en una proporción de metal de Sn:Cu de 20:80. Se eligió esta proporción relativa de metales para formar una aleación de bronce. Las sales utilizadas fueron $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, llegando hasta un pH de 6. En el difractograma de la muestra reducida a 650°C (Figura 3.32 iv), no se observan los picos característicos ni del cobre ni del estaño metal. Sin embargo, si aparecen los picos característicos de la aleación SnCu con distintas composiciones ICDD: 71-0339 para $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ y ICDD: 31-0487 para $\text{Cu}_{5,6}\text{Sn}$.

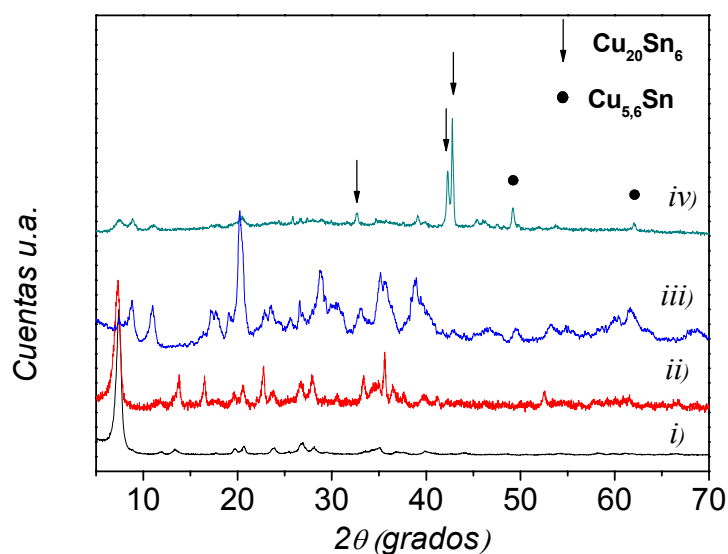


Figura 3.32. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con estaño y cobre (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con estaño y cobre reducida a 650°C (iv).

En la figura 3.33 se muestran micrografías de MET de la muestra reducida a 650°C. Se puede observar que el tamaño medio de las partículas de bronce es de 25 nm con la presencia de algunas partículas de mayor tamaño (hasta 60 nm). El aumento del tamaño de las nanopartículas estaría asociado probablemente a la mayor concentración de metal que se ha introducido en las fibras de sepiolita.

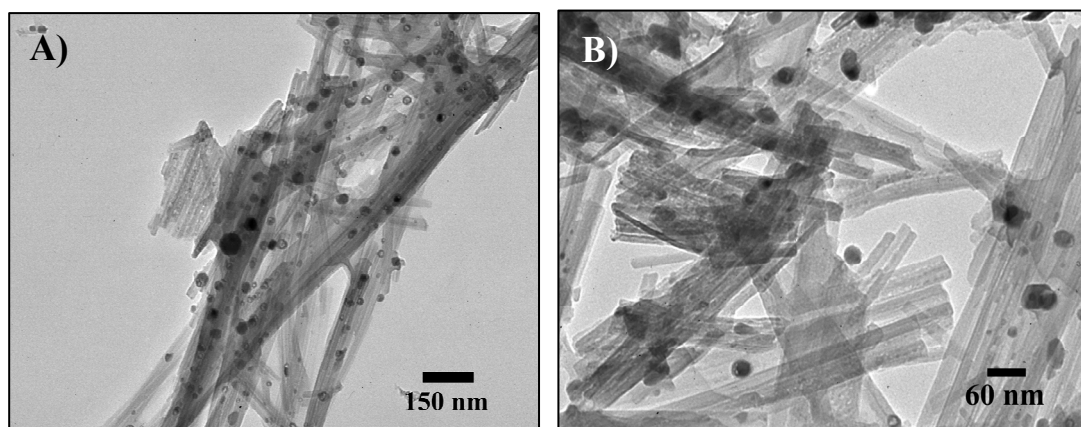


Figura 3.33. Micrografías de MET de la muestra de sepiolita de SnCu reducida a 650°C

3.1.5.1.4 Sepiolita con nanopartículas de zinc y cobre

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se realizó una síntesis con una concentración del 35% en peso de Cu y Zn y con una relación entre ellos de 70:30. Se ha decidido esta proporción para formar la aleación de latón y para el posterior estudio del plasmón de superficie. Las sales utilizadas fueron $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se llegó hasta un pH de 8. En el difractograma de la muestra obtenida durante la síntesis (Figura 3.34 ii), se observa la formación de picos de la sal trihidróxido-nitrato de cobre (II) que está precipitada en la superficie de las fibras de sepiolita debido a la gran concentración añadida de metal. En el difractograma de la muestra reducida a 700°C , se puede apreciar que existe un desplazamiento en los picos de difracción del cobre, lo que hace indicar que se han modificado los parámetros de red del metal producida por la formación de una solución sólida (Figura 3.34 iv).

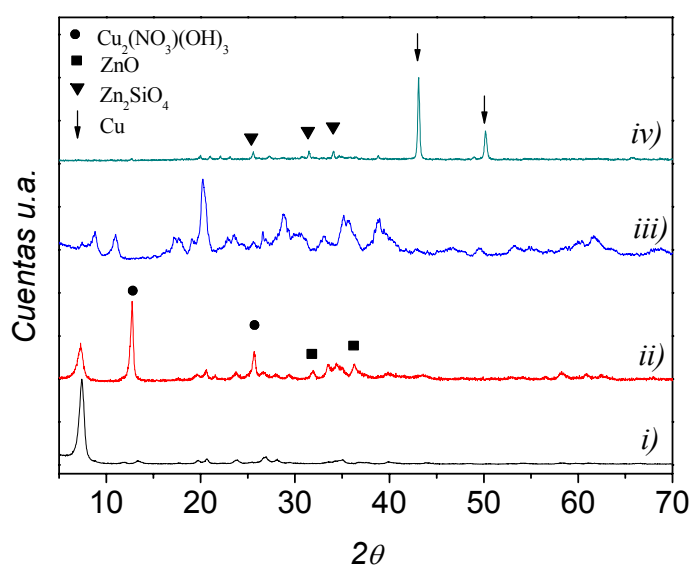


Figura 3.34. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con zinc y cobre (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con zinc y cobre reducida a 700°C (iv).

En las micrografías de MET Figura 3.35 se observa que existe una buena distribución de las partículas con un tamaño medio de 9 nm, aunque, sin embargo, en algunas fibras se han observado nanopartículas con un tamaño medio de 75 nm.

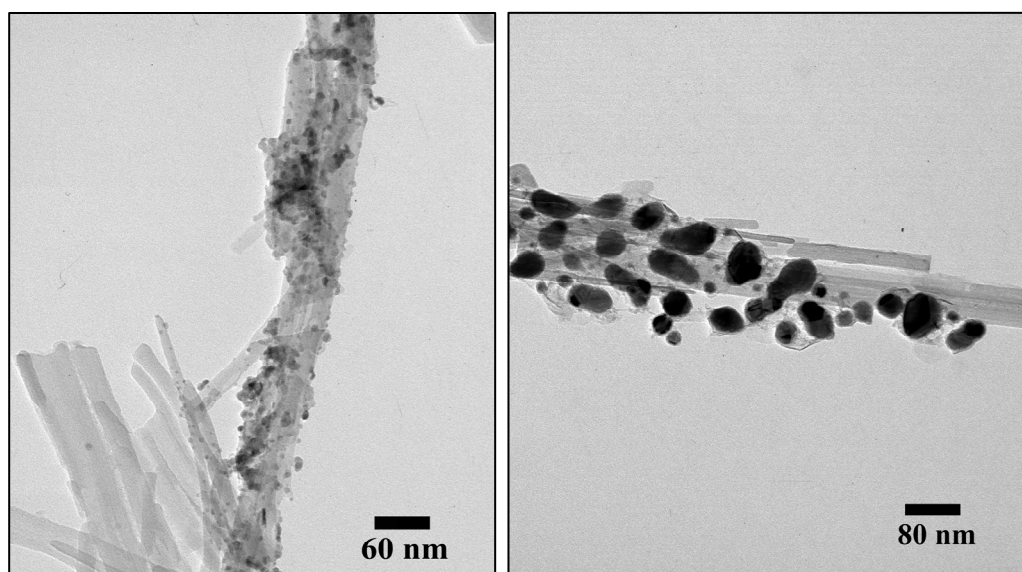


Figura 3.35. Micrografías de MET de la muestra de sepiolita de ZnCu reducida a 700°C

3.1.5.2. COPRECIPITACIÓN DE ÓXIDOS

En este caso la mezcla de óxidos elegida fue $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ para utilizarlo en fotocatalisis y poder compararlo con las síntesis realizadas de SnO_2 y TiO_2 por separado (Tabla 3.6).

Óxidos	Sal precursora	Pureza (%)	pH precipitación
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	8
	TiCl_4	99,9	

Tabla 3.6. Doble deposición de óxidos obtenidos con sus sales precursoras, pureza, y pH de precipitación.

3.1.5.2.1 Sepiolita con nanopartículas de TiO_2 y SnO_2

De acuerdo con el método experimental descrito en la sección 3.1, se ha realizado la síntesis de esta mezcla de óxidos en una proporción de $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ de 20:80 para intentar conseguir una buena actividad fotocatalítica. Las sales utilizadas para la síntesis de estos óxidos fueron $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y TiCl_4 . Como se observa en el difractograma de rayos X (Figura 3.36), aparecen los picos característicos de SnO_2 y del TiO_2 en fase rutilo (Figura 3.36 iv). La intensidad de los picos del SnO_2 es más grande, como corresponde a su mayor concentración en la muestra.

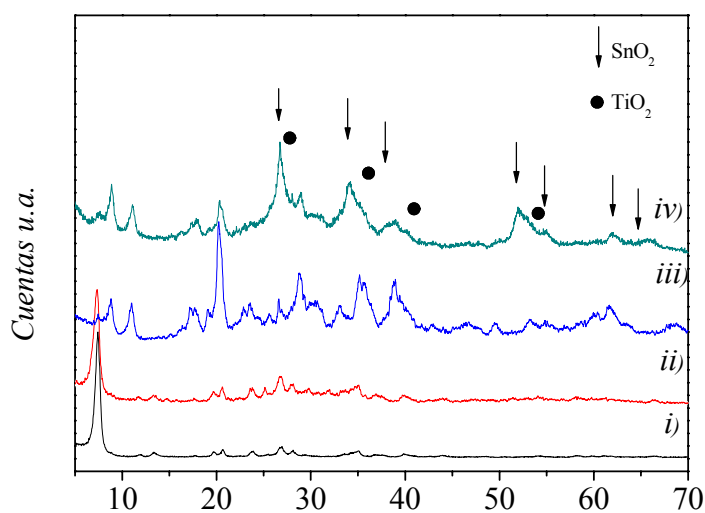


Figura 3.36. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con TiO_2 y SnO_2 (ii), sepiolita calcinada a 600°C (iii) y sepiolita con TiO_2 y SnO_2 calcinada a 650°C (iv).

En las micrografías de MET de la Figura 3.37 se observa una buena distribución de las partículas con una distribución estrecha de tamaños (con un tamaño medio de 15 nm).

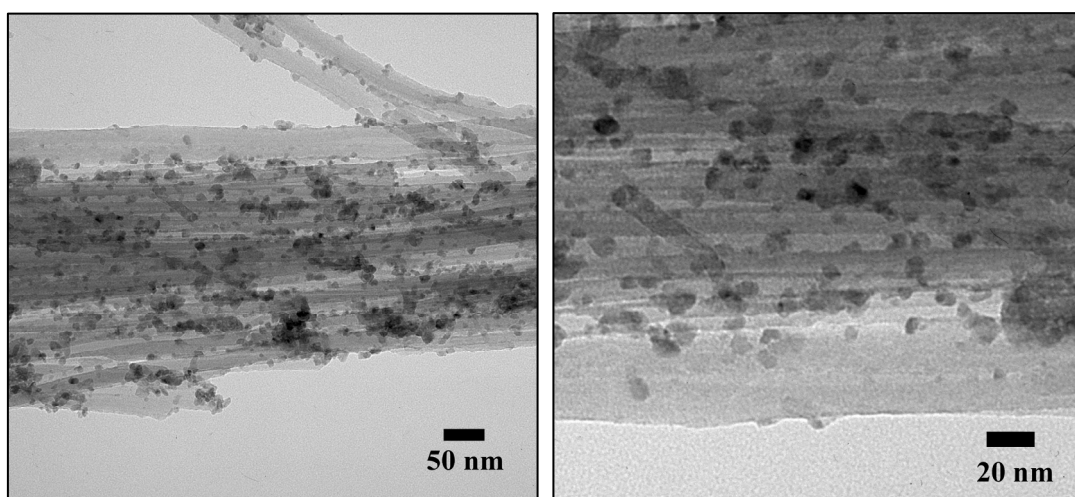


Figura 3.37. Micrografías de MET de la muestra de sepiolita de TiO_2 SnO_2 calcinada a 650°C

La espectroscopia UV-Vis realizada a la muestra que contiene partículas de TiO_2 y SnO_2 muestra un borde de absorción sobre los 330 nm. Como se ha comentado anteriormente, la absorbancia del SnO_2 es pequeña y por lo tanto la mayor absorbancia

que presenta esta muestra con respecto a la de SnO_2 tiene que ver con la presencia de nanopartículas de TiO_2 . Al tener menor concentración de TiO_2 en las fibras de sepiolita, la absorción es menor que en el caso de la muestra que contenía únicamente titania.

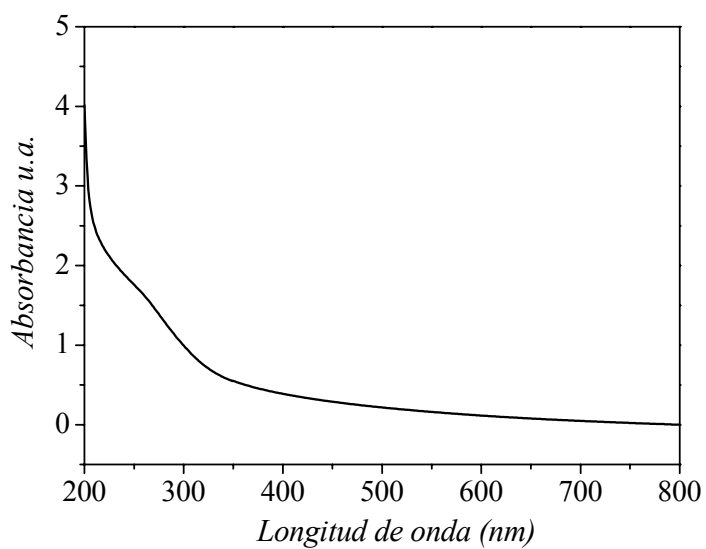


Figura 3.38. Espectro de absorción de una muestra de sepiolita con óxido de titanio y estaño calcinada a 650°C.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J. S. Moya, E. Aguilar, J. Santaren, A. Alvarez, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 10, 3043-3049.
- ² A. Esteban-Cubillo, "Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina - sepiolita", Universidad Autónoma de Madrid, 2007
- ³ Pourbaix M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. In: National association of corrosion engineers (eds) 2nd edn, chap IV. Texas, 1974.*
- ⁴ A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. S. Moya, M. F. Barba, C. Pecharroman, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, 28, 9, 1763-1768.
- ⁵ L. Gonzalez, L. M. Ibarra, A. Rodriguez, J. S. Moya, *Clay min.* **1984**, 19, 1, 93-98.
- ⁶ M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M. S. Celik, *Water Research* **2003**, 37, 1, 224-232.
- ⁷ L. G. Hernández, L. I. Rueda, A. R. Díaz, C. C. Antón, *J. Colloid Interf. Sci.* **1985**, 1, 109, 150-160.
- ⁸ E. Sabah, M. Turan, M. S. Çelik, *Water Res.* **2002**, 36, 16, 3957-3964.
- ⁹ A. Jiménez-López, López-González J D, Ramírez-Sáez A, Rodríguez-Reinoso F, Valenzuela-Calahorra C, Z.-H. L., *Clay min.* **1978**, 13, 375-385.
- ¹⁰ V. K. Lamer, R. H. Dinegar, . , *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 11, 72, 4847-4854.
- ¹¹ B. Ersoy, M. S. Celik, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, 55, 305-312.
- ¹² M. Dogan, M. Alkan, U. Cakir, *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, 192, 114-118.
- ¹³ O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.* **1991**, 130, 21-28.
- ¹⁴ J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. J. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2005**, 17, 4, 429-434.
- ¹⁵ P. Aranda, R. Kun, M. A. Martín-Luengo, S. Letaief, I. Dékány, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 84-91.

¹⁶ F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, H. M. J, *Química Analítica Cualitativa*, **2000**, pp. 618-623.

¹⁷ F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, H. M. J, *Química Analítica Cualitativa*, **2000**, pp. 532-543.

CAPÍTULO 4

ESTABILIDAD DE LAS FORMAS POLIMÓRFICAS DE LAS PARTÍCULAS EN SEPIOLITA

4.1. ESTABILIDAD DE LAS FORMAS POLIMÓRFICAS

El mecanismo de formación de partículas a partir de una disolución se divide en tres etapas, disolución, nucleación y crecimiento¹. En la primera etapa, las sales precursoras se disuelven y comienzan a producirse las reacciones químicas que generan las especies primarias de soluto. Si la concentración aumenta hasta una concentración crítica comienza la etapa de nucleación. Al llegar a esta etapa, la concentración disminuye y las especies en solución precipitan sobre los núcleos que ya están formados. En esta etapa de crecimiento, el aumento de tamaño viene dado por difusión, por la agregación y coalescencia. Las nanopartículas poseen una relación superficie-volumen muy alta y una elevada energía superficial, siendo de este modo muy reactivas y con una tendencia muy alta a coalescer para conseguir una disminución de la energía.

La sepiolita presenta la particularidad de que aquellos cationes que precipitan en las vacantes octaédricas de la estructura cristalina no ejercen como centros de nucleación en la disolución. Sin embargo, después de un proceso térmico, estos cationes se segregan del silicato nucleando como nanopartículas dispersas. De este modo, una de las características de las nanopartículas soportadas sobre sepiolita, es que aparecen perfectamente dispersas y con una distribución muy estrecha. De hecho al estar monodispersas se evita en gran medida el fenómeno de coalescencia de las partículas que tiene lugar durante el tratamiento térmico.

En este sentido, cuando se supera un tamaño crítico de partícula, se produce una transición de fases polimórficas donde la energía de la fase a la que se cambia es menor que la que tenía inicialmente²⁻⁵ debido a que la energía superficial es inversamente proporcional al radio de la partícula. De este modo por debajo de un tamaño crítico, la energía superficial tiene mayor importancia que los valores de las entalpías de la red cristalina⁶.

En este capítulo se va a estudiar la estabilidad de las fases de las nanopartículas de ZrO_2 y TiO_2 que están soportadas sobre fibras de sepiolita.

4.1.1. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2

El óxido de circonio como compuesto, puede encontrarse en tres formas polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica a presión atmosférica.

La fase cúbica, que es la estable a mayor temperatura, tiene una estructura tipo fluorita con los iones circonio formando una subred cúbica FCC y los iones oxígeno formando una subred cúbica simple (Figura 4.1 A).

La fase tetragonal es estable para temperaturas intermedias (1170-2370°C) y su estructura se puede describir como una distorsión de la celda de la fluorita a lo largo del eje Z (Figura 4.1 B). Posee una estructura en donde cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones oxígeno.

La fase monoclinica es la estable termodinámicamente por debajo de 1000°C y en este caso cada ión circonio está rodeado por siete iones oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones oxígeno de un plano, y tetraédricamente con los iones oxígeno de un segundo plano (Figura 4.1 C).

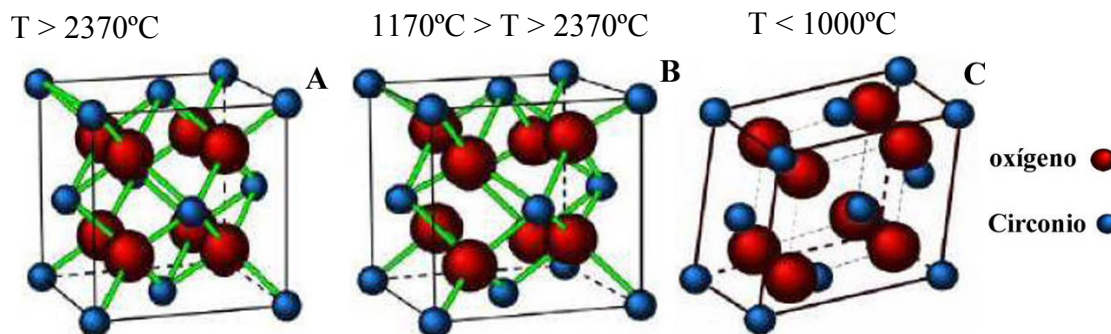


Figura 4.1. Estructuras cristalográficas de las distintas fases de la circonita. (a) cúbica, (b) tetragonal, y (c) monoclinica.

Un cambio de fase de la tetragonal a la monoclinica provoca un aumento de un 4% en los parámetros de red debido a una transformación martensítica que podría llegar a la destrucción del monocristal^{7,8}. Esta transformación hace que las partículas de circonita presenten generalmente maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen originados por la transformación de la fase tetragonal.

Según lo expuesto, la fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica. Sin embargo se puede obtener una fase tetragonal a dicha temperatura mediante

proporciones variables de estabilizantes para dopar la circonita, siendo los más utilizados los siguientes óxidos: MgO, CaO, Y₂O₃ y CeO₂. Del mismo modo cuando el tamaño de partícula está por debajo del tamaño crítico determinado por Garvie (≤ 30 nm)² se consigue estabilizar la fase tetragonal de la circonita, ya que de este modo la energía superficial es menor que en la fase monoclinica. Las nanopartículas de circonita tienen una elevada energía superficial y una gran relación superficie/volumen, por lo que normalmente al incrementar la temperatura estas partículas tienden a coalescer aumentando de este modo su tamaño y favoreciendo la estabilidad termodinámica de la fase monoclinica. Al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la superficie específica y esto contribuye a estabilizar fases que inicialmente no estarían favorecidas a temperatura ambiente⁶ como se observa en la figura 4.2.

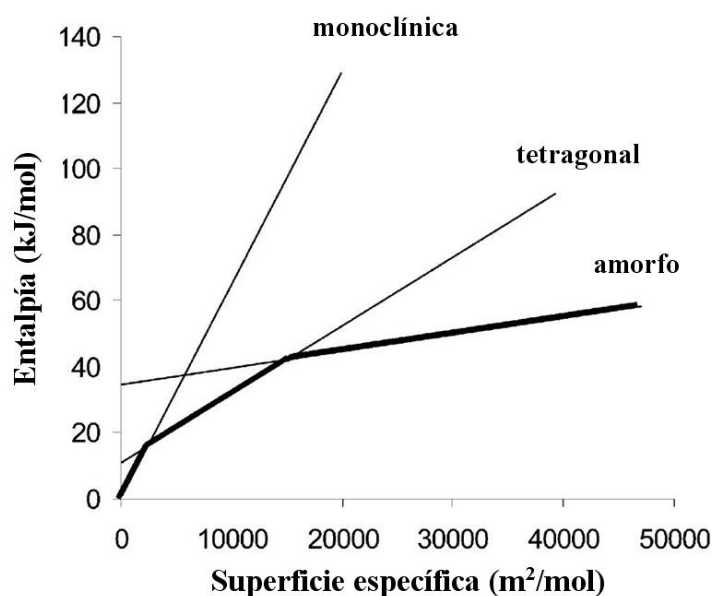


Figura 4.2. Entalpía relativa para las distintas fases polimórficas de la circonita en función de la superficie específica

Las nanopartículas de ZrO₂ en sepiolita es un sistema único, puesto que al estar éstas en una matriz, no habrá coalescencia apreciable mientras sea mecánicamente estable. Para estudiar la estabilidad de las nanopartículas de circonita soportadas sobre sepiolita, las muestras obtenidas se calcinaron a distintas temperaturas. El difractograma de la sepiolita-ZrO₂ obtenida en la síntesis y antes de calcinarse muestra los picos

característicos de la sepiolita (Figura 4.3 i), lo que indica que la especie obtenida se encuentra incorporada a la estructura de la matriz o que se encuentra en un estado amorfo.

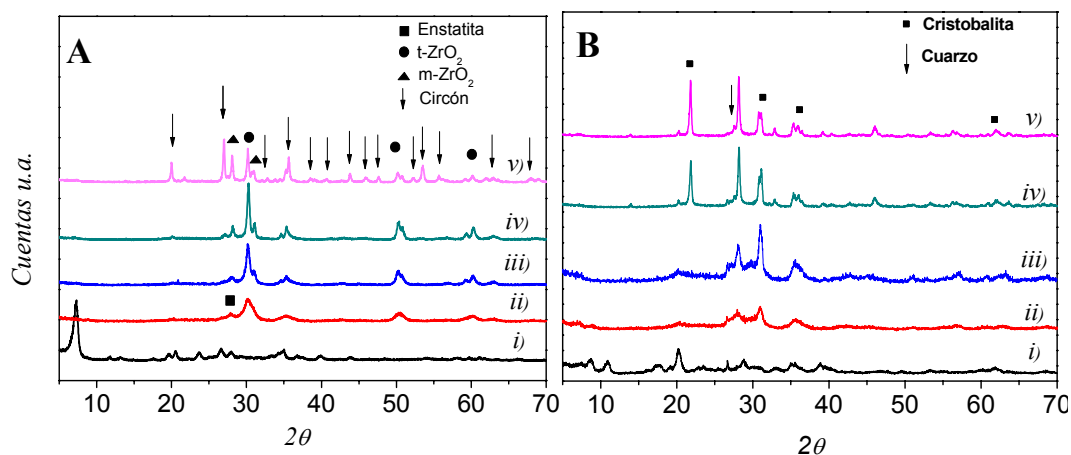


Figura 4.3. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita con circona (i), sepiolita con circona calcinada a 900°C (ii), sepiolita con circona calcinada a 1040°C (iii), sepiolita con circona calcinada a 1120°C (iv) y sepiolita con circona calcinada a 1200°C (v) (A), y de una muestra de sepiolita calcinada a distintas temperaturas: 600°C (i), 900°C (ii), 1040°C (iii), 1120°C (iv) y sepiolita con circona calcinada a 1200°C (v) (B).

En la figura 4.3 A ii, se representa el difractograma de la muestra calcinada a 900°C donde se observan los picos característicos de la circona en fase tetragonal. A $2\theta=28^\circ$ aparece el pico mas intenso de la enstatita. Como referencia, en la figura 4.3 B se muestra la evolución de la sepiolita calcinada a las mismas temperaturas que se ha calcinado la muestra sepiolita-ZrO₂ para poder compararlo. Este difractograma hace evidente los cambios de fase de la sepiolita a estatita (900°C) y a cristobalita y cuarzo (1120°).

Al elevar la temperatura de calcinación a 1040°C en la muestra de sepiolita-ZrO₂, se puede observar en la figura 4.3 A iii que la anchura de los picos de la circona tetragonal disminuye, indicando que el tamaño de partícula es mayor. También se puede intuir la formación de circona monoclinica, aunque en pequeña proporción (representado por triángulos). Cuando se aumentó la temperatura de calcinación hasta 1120°C, la fase estable predominante seguía siendo la fase tetragonal, pero ya empieza a ser más notable la presencia de los picos de la circona en fase monoclinica (Fig 4.3 A iv). Al incrementar la temperatura hasta 1200°C, se observa la aparición de circón (ZrSiO₄) como fase mayoritaria (representado por flechas), lo que indica que parte de la

circona ha reaccionado con la sepiolita. Otra parte mantiene la fase tetragonal, mientras que la fracción restante ha transformado a la fase monoclinica. Cabe destacar la estabilidad de la fase tetragonal de la circona que sigue estando presente a esta temperatura debido al pequeño tamaño de dichas nanopartículas⁶. Sin embargo, la fracción de fase monoclinica aumenta a expensas de la coalescencia de las partículas.

Las distintas poblaciones de fases de la circona se corresponden con las distintas localizaciones en los silanoles de la sepiolita. Los que proceden de las vacantes octaédricas mantienen la fase tetragonal⁹⁻¹¹, mientras que los que están situados en la superficie coalescen, y al aumentar el tamaño de partícula sea produce un cambio de fase.

La morfología y el tamaño de las partículas de circona y circón formados durante el tratamiento térmico, se caracterizó mediante microscopia electrónica de transmisión, tal y como se muestra en la Figura 4.4. Las muestras calcinadas a 900°C y 1040°C (Figuras A y B) presentan una distribución del tamaño de partícula muy estrecha, con un tamaño medio de 5 nm aunque destaca la presencia de algún aglomerado (15 nm). Al aumentar la temperatura de calcinación a 1120°C (Figura 4.4 C) las fibras de sepiolita empiezan a fundir y consecuentemente el tamaño de partícula de la circona aumenta. Para esta muestra también se observa una distribución bimodal, en la que la fracción mayoritaria está por debajo de los 20 nm, y la otra fracción con un tamaño de partícula de 40 nm. Esto estaría de acuerdo con el difractograma de rayos X, ya que la fracción de mayor tamaño que se encuentra por encima del tamaño crítico² correspondería a la fase monoclinica.

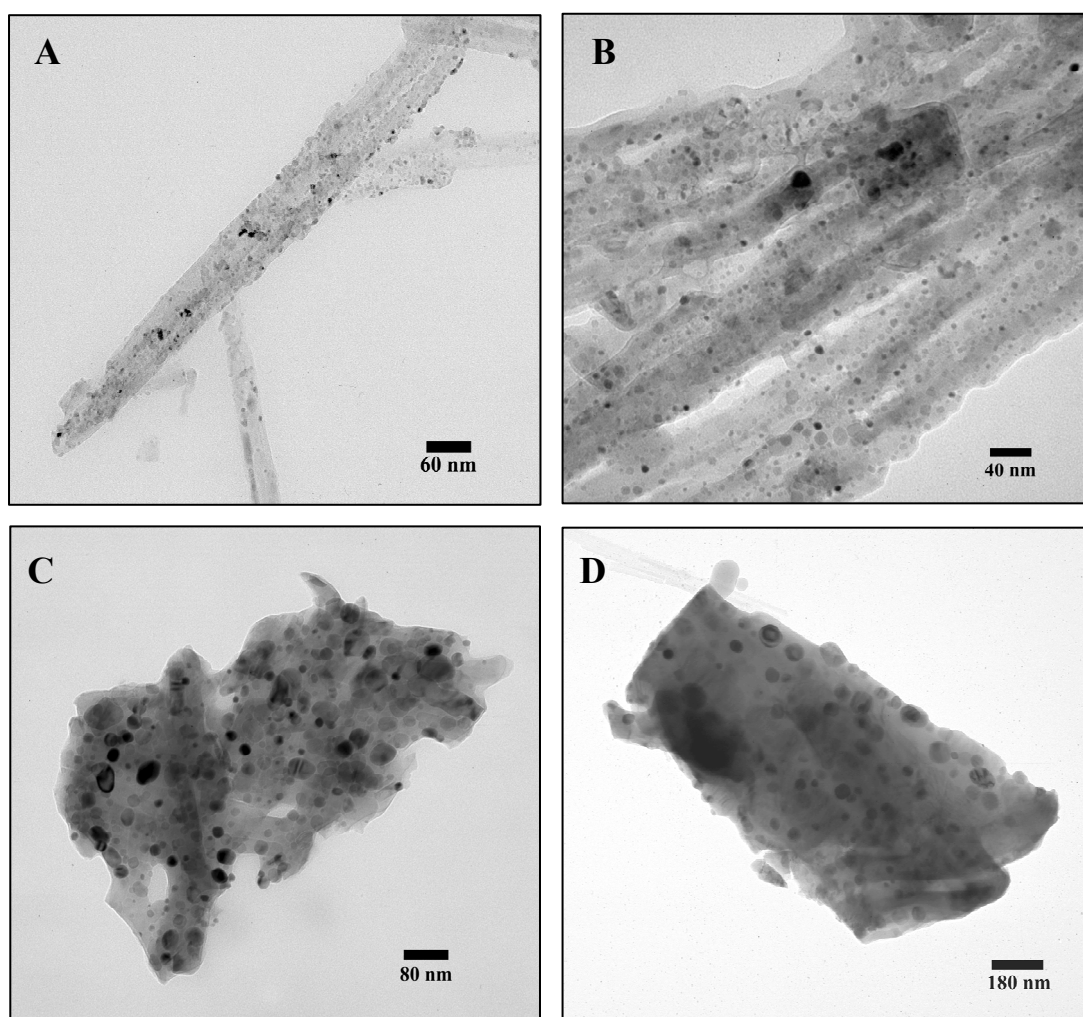


Figura 4.4. Micrografías de la muestra de sepiolita con circonita calcinada a diferentes temperaturas, 900°C (A), 1040°C (B) 1120°C (C) y 1200°C (D).

Cuando la temperatura de calcinación aumenta hasta los 1200°C la proporción de sepiolita que ha fundido crece y consecuentemente hay un aumento del tamaño medio de partícula a 50 nm, aunque sigue permaneciendo una fracción de partículas por debajo de 30 nm tal y como se observa en la micrografía (Figura 4.5 D). Sin embargo, el número de partículas por encima de este tamaño que pertenecen a la fase monoclinica de la circonita y al circón, son mayoritarios.

Al estar las nanopartículas monodispersas en las fibras de sepiolita, se evita en gran medida el fenómeno de coalescencia por lo que se estabiliza la fase tetragonal. De este modo, según va aumentando la temperatura se produce un aumento de la cristalinidad de las partículas tetragonales pero manteniendo su tamaño. Únicamente

cuando empieza a fundir la sepiolita, esta ya no mantiene separadas a las partículas y aparece el proceso de “*Ostwald ripening*”¹²⁻¹⁴, definido como la transferencia de masa desde las partículas más pequeñas a las más grandes y aumentando drásticamente la velocidad de crecimiento. El aumento de tamaño de las partículas superando el tamaño crítico propicia su transformación a fase monoclinica empezando a partir de 1120°C. Todos estos hechos corroboran los difractogramas obtenidos de las distintas muestras, indicando que la sepiolita mantiene un tamaño de partícula por debajo del tamaño crítico hasta una elevada temperatura, y de este modo estabilizando la fase tetragonal de la circona.

4.1.2. SEPIOLITA CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

El óxido de titanio presenta tres polimorfos en la naturaleza a presión atmosférica (Figura 4.5): brooquita que cristaliza en el sistema ortorrómbico, y anatasa y rutilo que cristalizan en el sistema tetragonal pero con diferente estructura cristalográfica. En la fase rutilo, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brooquita son tres y en la anatasa son cuatro los lados compartidos por octaedros. De estos tres polimorfos, el único que es termodinámicamente estable en condiciones normales de presión y temperatura es el rutilo, mientras que la brooquita y la anatasa son metaestables a temperatura ambiente y se transforman irreversiblemente en rutilo cuando son calentados^{15,16}. Los compuestos comerciales de óxido de titanio suelen tener una mezcla de fases, siendo la anatasa o el rutilo las fases mayoritarias. La estabilidad de una u otra fase depende del método de preparación^{15,17,18} y del tamaño de partícula^{19,20}. Conseguir estabilizar una u otra fase de titania²¹ es de especial importancia para su utilización para varias aplicaciones como es el caso de la actividad fotocatalítica²² como se verá en el capítulo 5.

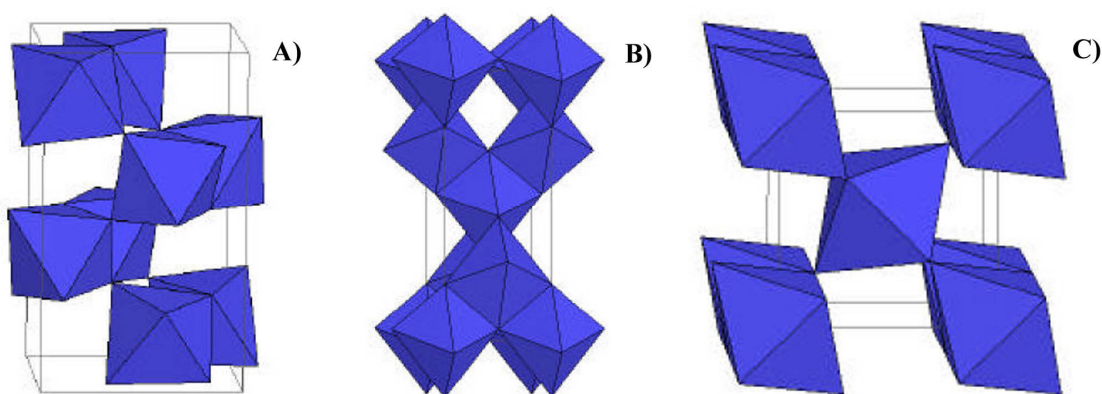


Figura 4.5. Diferentes estructuras polimórficas del óxido de Titanio, (A) brookita, (B) anatasa, y (C) rutilo.

Las nanopartículas de titania, al igual que ocurría con las de circonia, tienen un tamaño pequeño y por tanto una superficie específica lo suficientemente grande para estabilizar fases a temperatura ambiente que termodinámicamente estarían desfavorecidas ⁶ (Figura 4.6).

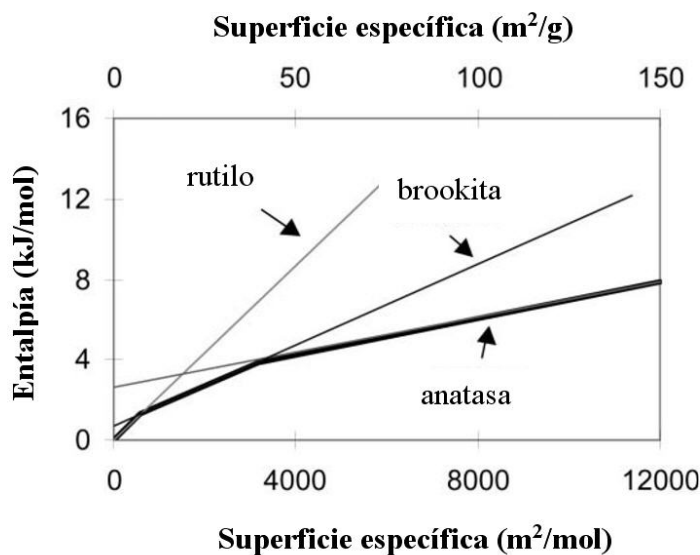


Figura 4.6. Entalpía relativa para las distintas fases polimórficas de la titania en función de la superficie específica

Para estudiar la estabilidad de fases de las nanopartículas de titania soportadas sobre sepiolita, estas muestras se calcinaron en aire a distintas temperaturas. La muestra calcinada a 400°C aparece una mezcla de fases (Figura 4.7 ii) entre la fase brookita

representada mediante un cuadrado (ICDD: 76-1934) y anatasa representada mediante una flecha (ICDD: 78-2486). Al aumentar la temperatura de calcinación hasta los 650°C, la única fase que queda se corresponde con la de anatasa, y el hecho de que los picos sean bastante anchos, indica un tamaño de partícula pequeño. Al calcinar la muestra a 900°C, se observa que los picos de la fase anatasa son más estrechos, correspondiente a un aumento del tamaño de partícula. A su vez empiezan a aparecer los picos característicos de la fase rutilo representada mediante un círculo (ICDD: 87-0710), aunque con muy poca intensidad, provocado por la coalescencia de las partículas más próximas. Cuando se calcinó la muestra a una temperatura de 1100°C se observa que la fase rutilo ha aumentado considerablemente obteniéndose unos picos de difracción finos y muy intensos. El difractograma a esta temperatura también muestra picos de anatasa, lo que indica que la transformación no se ha consumado totalmente. A esta temperatura una muestra en polvo de TiO_2 , debería haber transformado completamente a la fase rutilo, sin embargo al utilizar sepiolita como matriz, las nanopartículas están ancladas a su estructura y protegidas de este modo de la coalescencia^{15,16,18}.

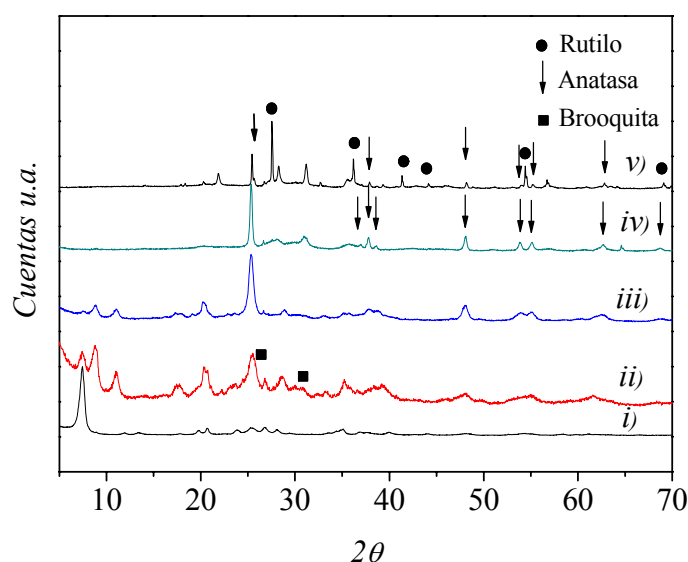


Figura 4.7. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita con titanio (i), sepiolita con titanio calcinada en aire a 400°C (ii), sepiolita con titanio calcinada en aire a 650°C (iii), sepiolita con titanio calcinada en aire a 900°C (iv), sepiolita con titanio calcinada en aire a 1100°C (v).

En las micrografías de MET que se recogen en la Figura 4.8 de la muestra de Sepiolita con TiO_2 calcinada a distintas temperaturas se observa un aumento gradual del tamaño de las partículas según va aumentando la temperatura de calcinación al igual que sucedía en el caso de la circonita. A temperaturas de calcinación por debajo de 900°C (Figura 4.8 A y B) se puede observar que el tamaño de partícula es inferior a 14 nm, mientras que a 900°C empiezan a aparecer partículas más grandes, lo que se corroboraría con el difractograma de rayos X (Figura 4.7 v), donde empezaría a aparecer los picos de difracción de la fase rutilo. El aumento del tamaño de las partículas a la temperatura de 900°C se debería a la coalescencia de las partículas cercanas, llegando incluso a la formación de nanorods a lo largo de las fibras de sepiolita, como se observa en la Figura 4.8 C.

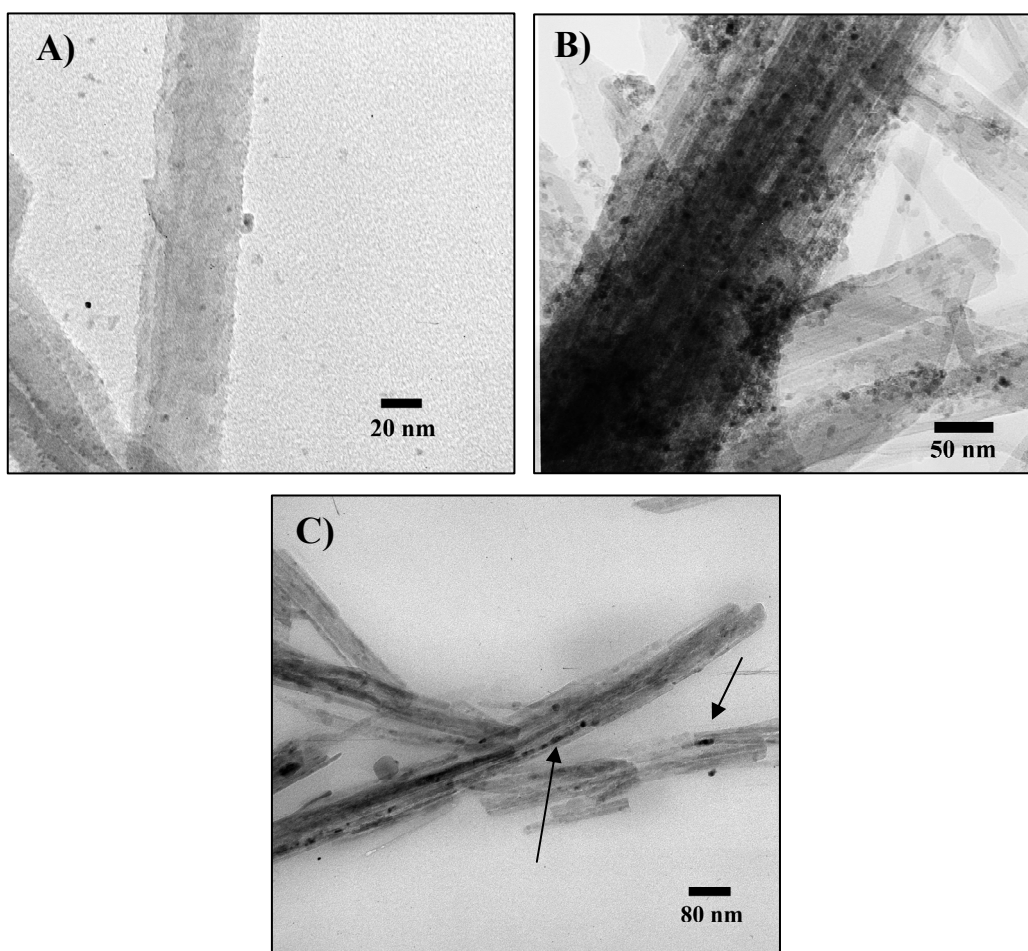


Figura 4.8. Micrografías de MET de la muestra de sepiolita de TiO_2 calcinada a distintas temperaturas, (A) 400°C , (B) 650°C , y (C) 900°C .

La temperatura de transformación de la fase anatasa a rutilo²³ según la literatura ocurre a 600°C, y en nuestro caso, calcinando a una temperatura de 1100°C seguimos conservando parte de la fase anatasa en la muestra. Esto se podría explicar teniendo en cuenta el tamaño de partícula obtenido en el proceso de síntesis, y la estabilización que se obtiene de estas nanopartículas cuando se utiliza sepiolita como matriz. Este parámetro es vital para la transformación de fase de anatasa a rutilo, la cual empieza a aparecer cuando el tamaño de partícula es superior a los 14 nm. Cuando se supera este tamaño, la energía superficial hace que sea más favorable la formación de rutilo y de este modo su velocidad de crecimiento. Al igual que en el caso de la circonita, el hecho de que estas nanopartículas estén soportadas y dispersas en las fibras de sepiolita hace que se evite en gran manera la coalescencia para formar partículas de mayor tamaño debida a la temperatura, y de este modo no aumente de tamaño, estabilizando la fase anatasa incluso a altas temperaturas.

La estabilidad de ciertas fases (tetragonal en el caso de la circonita y anatasa en el caso de la titanita) fuera de los rangos de temperaturas normales son debidas al rol estabilizador de la energía superficial en las nanopartículas. Estas nanopartículas al anclarse a la matriz de sepiolita, hace que no aumente su tamaño manteniendo de este modo la energía superficial constante. En nuestro caso las partículas que han crecido y que poseen fase monoclinica (para el caso de la circonita) y rutilo (para el caso de la titanita), tendrían una menor energía superficial en comparación con las partículas en fase tetragonal y anatasa respectivamente. Únicamente se aprecia un cambio de fase cuando las partículas se aproximan y coalescen justo cuando empieza a fundir la sepiolita.

Se ha comprobado que los resultados obtenidos para sepiolitas con nanopartículas de TiO_2 y ZrO_2 son extensibles también a otras sustancias polimórficas como Al_2O_3 o Fe_2O_3 , o Mn_2O_3 . Dado que la fenomenología es idéntica a la de los casos presentados, por cuestión de brevedad se ha decidido no incluirlo en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *J. Am Chem. Soc* **1950**, 72, 11, 4847-4854.
- ² R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 4, 1238-1243.
- ³ W. H. Qi, *Solid State Communications* **2006**, 137, 10, 536-539.
- ⁴ T. Chraska, A. H. King, C. C. Berndt, *Materials Science and Engineering A* **2000**, 286, 1, 169-178.
- ⁵ M. I. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna, J. Soria, *Journal of the American Ceramic Society* **1985**, 68, 3, 135-139.
- ⁶ A. Navrotsky, *Geochemical Transactions* **2003**, 4, 1, 34.
- ⁷ G. Xu, *Physical chemistry chemical physics* **2003**, 5, 18, 4008-4014.
- ⁸ W. M. Kriven, *Materials Science and Engineering: A* **1990**, 127, 2, 249-255.
- ⁹ T. Ono, M. Kagawa, Y. Syono, *Journal of Materials Science* **1985**, 20, 7, 2483-2487.
- ¹⁰ V. Nagarajan, K. Rao, *Journal of Materials Science* **1989**, 24, 6, 2140-2146.
- ¹¹ Francisco Monte, Willa Larsen, John D. Mackenzie, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 3, 628-634.
- ¹² W. Qin-bo, R. Finsy, H.-b. XU, L. Xi, *J Zhejiang Univ SCI* **2005**, 6B, 8, 705-707.
- ¹³ Y. Sang, B. Geng, J. Yang, *Nanoscale* **2010**, -.
- ¹⁴ L. Liu, M. Ge, H. Liu, C. Guo, Y. Wang, Z. Zhou, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 348, 1-3, 124-129.
- ¹⁵ X.-z. Ding, X.-h. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 248, 1-2, 143-145.
- ¹⁶ Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, 23, 5, 691-696.
- ¹⁷ P. S. Ha, H.-J. Youn, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park, K. H. Ko, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 223, 1, 16-20.
- ¹⁸ C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Polyhedron* **1998**, 17, 18, 3131-3135.
- ¹⁹ H. Zhang, J. F. Banfield, *Journal of materials chemistry* **1998**, 8, 9, 2073-2076.

²⁰ A. A. Gribb, J. F. Banfield, *American Mineralogist* **1997**, 82, 7-8, 717-728.

²¹ T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 1, 82-86.

²² S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovsky, N. Petrova, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 18, 1709-1716.

²³ S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 51, 13695-13704.

CAPÍTULO 5

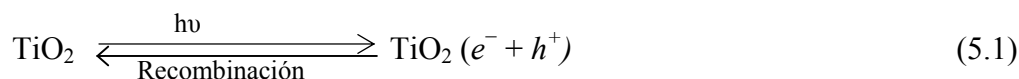
CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS E IR: FOTOCATÁLISIS

5.1. FOTOCATÁLISIS

Algunas de las aplicaciones que han despertado un mayor interés dentro del campo de la nanotecnología, son las relacionadas con el medioambiente. Entre estas aplicaciones cabe destacar las propiedades autolimpiables de distintas superficies inducidas mediante la potenciación de la actividad fotocatalítica de materiales como TiO_2 ¹⁻⁷, CeO_2 ⁸, o SnO_2 ⁹, o las mezclas de ellos¹⁰⁻¹². En este sentido el empleo de sepiolita como matriz, en la cual se soportan las nanopartículas, ofrecen grandes ventajas debido a que las nanopartículas se encuentran monodispersas en las fibras, lo que evita su aglomeración. En este trabajo se han obtenido distintas nanopartículas oxídicas de TiO_2 , CeO_2 y SnO_2 utilizando sepiolita como matriz, tal y como se ha visto en el capítulo 3. En este capítulo se va a describir su actividad fotocatalítica.

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato consistente en un material semiconductor. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. Tomaremos como ejemplo el dióxido de titanio para la explicación del mecanismo de reacción debido a que es el material más comúnmente utilizado como agente fotocatalítico. La habilidad de poder degradar materia orgánica viene de la reacción redox generada por la fotoactivación del TiO_2 . Esta fotoactivación se produce cuando el dióxido de titanio es iluminado por radiación con una energía $h\nu$ superior que la energía de la banda prohibida, que es 3.2eV en el caso de la fase anatasa. Esta radiación, desencadena la excitación de los electrones situados en la banda de valencia a la banda de conducción formando pares hueco-electrón (5.1). Estos pares hueco-electrón pueden recombinarse disipando la energía absorbida produciendo calor (5.1), o difundir hacia la superficie del material fotocatalítico donde reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua o aniones OH^- (5.2) y (5.3), para generar radicales OH^\bullet que son unos eficientes agentes oxidantes de materia orgánica. Para que los procesos de oxidación puedan producirse, los electrones fotogenerados tienen que ser retirados de la superficie de las partículas de TiO_2 , por lo que el oxígeno actúa como un aceptor de electrones reduciéndose a superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (5.4), que también puede participar en la degradación de la materia orgánica. En el caso particular de la degradación de rodamina B utilizando

radiación ultravioleta, se forma el intermedio de reacción $RB^+ \cdot$ necesario para la reacción de degradación (5.4). Bajo ciertas condiciones de reacción, los reactivos orgánicos pueden ser oxidados o mineralizados parcialmente formando carbonatos, nitratos o sulfatos, o incluso mineralizados completamente, formando dióxido de carbono y agua como productos finales (5.6).



En la Figura 5.1 se muestra un esquema de la reacción de fotocatalisis en una partícula esférica de TiO_2 donde se observa el destino de los electrones y de los huecos creados mediante irradiación de una longitud de onda menor de 400 nm.

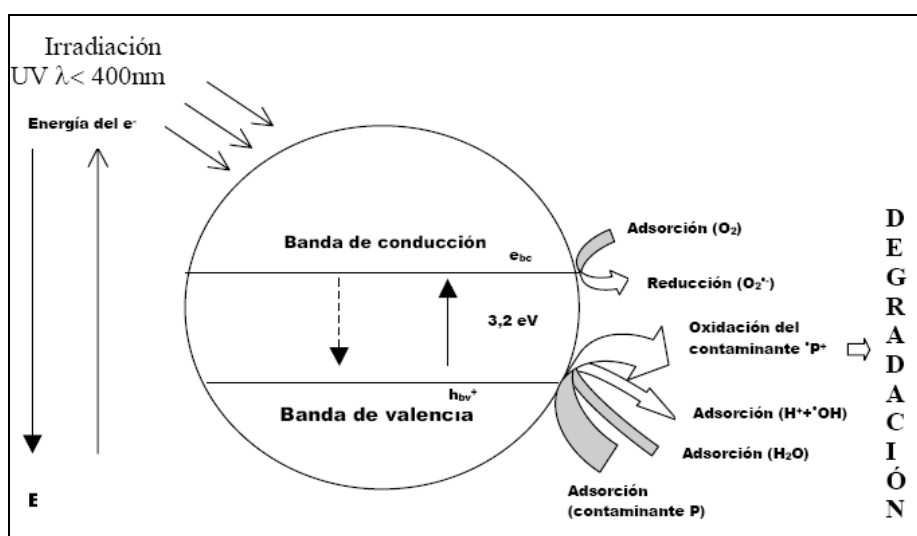


Figura 5.1. Esquema de una reacción de fotocatalisis en una partícula esférica de TiO_2

En general, la velocidad de degradación de los compuestos es función de la eficiencia de la absorción de la luz, transporte de las cargas fotogeneradas $\text{TiO}_2(e^- \text{ y } h^+)$ a la superficie, recombinación de los huecos y electrones en la banda prohibida, reacción de $\text{TiO}_2 e^-$ y $\text{TiO}_2 h^+$ sobre la superficie del fotocatalizador, transferencia de masa de los reaccionantes y las características de las partículas, en relación tanto con las características estructurales como con las morfológicas.

A modo particular se comentará el caso del TiO_2 , debido a que es el más utilizado y el que posee mayor actividad fotocatalítica^{13, 14}. La radiación tiene que superar el borde de absorción para poder comenzar el proceso^{5, 15, 16}, y la actividad de las fases de la titania depende de su estructura. El rutilo posee menor fotoactividad que la anatasa a pesar de que su energía de la banda prohibida es menor. Este hecho podría explicarse por la menor capacidad de adsorber oxígeno del rutilo, lo que produciría un aumento en la velocidad de recombinación electrón-hueco¹⁷.

La fotocatalisis en el TiO_2 puede tener distintas aplicaciones como puede ser su utilización en superficies autolimpiables. El efecto autolimpiable se mejora cuando hay un flujo de agua, como el agua de lluvia, aplicado sobre la superficie¹⁸. Esto es debido a que el agua penetra a nivel molecular en el espacio entre la superficie hidrofílica del TiO_2 y la mancha del compuesto orgánico^{18, 19}. De modo que, aunque toda la mancha no sea degradada por la fotocatalisis, ésta pueda ser arrastrada por el agua, lo que hace que mejore la aplicación en materiales expuestos al aire libre. Se han utilizado revestimientos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ autolimpiables, que a su vez minimizan la reflexión de la luz, lo que les hace idóneas para su uso en cubiertas de vidrio para células solares²⁰. Igualmente se han realizado dopados de TiO_2 con diferentes metales como por ejemplo Ag, para obtener un desplazamiento de la banda característica. Además las nanopartículas de TiO_2 pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones, tales como purificación de aguas^{13, 21-28}, de aire²⁹⁻³¹, superficies antiempañables^{3, 12, 19} o como material para evitar la corrosión³²⁻³⁴ tal y como se vio en la introducción.

A la vista de estas potenciales aplicaciones, el empleo de un soporte como la sepiolita podría suponer una ventaja no solo por el hecho de obtener una distribución homogénea de nanopartículas, sino porque estas se encuentran fijadas a las fibras de sepiolita lo que permitiría una distribución más homogénea en el caso de superficies

autolimpiables, una recuperación más sencilla del material fotocatalítico para purificación de aguas (mediante filtración de la sepiolita por ejemplo), y la compactación en filtros para purificación de aire.

5.2. MUESTRAS UTILIZADAS

Para la selección de las muestras más adecuadas para llevar a cabo el estudio de fotocatálisis, se ha utilizado la caracterización mediante espectroscopia UV-Vis realizada en el capítulo 3. En este caso se seleccionaron las muestras que presentaban una mayor intensidad del máximo de absorción en la región del UV. Las muestras utilizadas en el ensayo de fotocatálisis se muestran en la tabla 5.1. con sus correspondientes temperaturas de calcinación.

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)
P25 + Sepiolita	—
Sepiolita-TiO ₂	400°C
Sepiolita-TiO ₂	650°C
Sepiolita-TiO ₂	900°C
Sepiolita-CeO ₂	700°C
Sepiolita-SnO ₂	650°C
Sepiolita-SnO ₂ /TiO ₂	650°C

Tabla 5.1. Muestras utilizadas en el ensayo de fotocatálisis y sus temperaturas de calcinación

Para certificar la eficiencia del material fotocatalítico soportado en la sepiolita, se ha utilizado una muestra patrón de un componente fotocatalítico comercial (TiO₂ Degussa P25) mezclada con sepiolita para conseguir la misma concentración de TiO₂ que el resto de muestras para su posible comparación. La preparación de esta muestra se realizó mediante una homogeneización en seco. La mezcla de TiO₂ P25 y de sepiolita, no alteraría el proceso de fotocatálisis, y se ha utilizado a modo de comparación, ya que el resto de nanopartículas están soportadas sobre estas fibras.

La morfología y tamaño de las partículas constituyentes de la muestra comercial P25 antes de la mezcla con sepiolita, fueron estudiadas mediante M.E.T., y la relación de sus fases más estables mediante difracción de rayos X. Este polvo está constituido

por aglomerados de partículas de tamaño nanométrico entre 10 y 80 nm (Figura 5.2 A). A modo de comparación, el tamaño medio de las nanopartículas obtenidas en sepiolita es de 9 nm para el TiO_2 , 3 nm para el CeO_2 , 3 nm para SnO_2 y 15 nm para $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ tal y como se muestra en las micrografías recogidas en el capítulo 3.

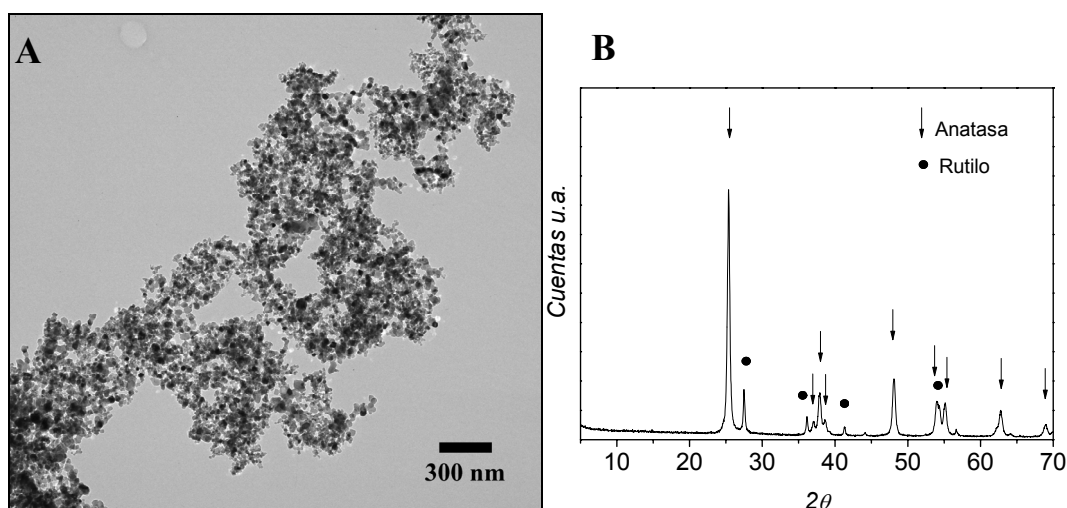


Figura 5.2. Micrografía de MET de TiO_2 comercial P25 (A) y difractograma de rayos X del mismo dióxido de titanio comercial (B).

Tal y como se observa en el difractograma de rayos X de la Figura 5.2 B, el TiO_2 comercial está constituido por una mezcla de fase entre anatasa y rutilo, siendo mayoritaria la fase anatasa. Esta es la mezcla de fases utilizada como referencia en la mayoría de los ensayos fotocatalíticos que aparecen en la literatura^{35, 36}. En el caso de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas en sepiolita, se han obtenido las distintas fases polimórficas (brookita, anatasa y rutilo) en función de la temperatura de tratamiento.

5.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez realizada la selección de las muestras a utilizar, se procedió a su preparación para el ensayo fotocatalítico. El ensayo se diseñó de manera que fuera lo más parecido posible a un recubrimiento real con actividad fotocatalítica. Para ello se utilizó una solución de Rodamina B, que es un colorante derivado del xanteno, en alcohol isopropílico con una concentración de 50 mg l^{-1} . En la Figura 5.3 se muestra una fotografía de la solución de rodamina con la concentración utilizada (A), y su fórmula química (B).

Se añadieron 8 ml de esta solución a 0,4 gramos de las muestras mencionadas anteriormente introducidas en un vaso de precipitado con agitación constante utilizando un agitador magnético. Se mantuvo la agitación hasta el total secado de las muestras, y una vez secadas, se introdujo el polvo en un soporte de plástico para facilitar su manipulación para su posterior medida. Mediante un prensado uniaxial de $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, se obtuvo una pastilla con una superficie con la suficiente rugosidad como para poder medirlas en un espectrofotómetro UV-Vis con una celda de reflectancia difusa. La muestra de referencia de TiO_2 comercial P25 de Degussa se mezcló con la sepiolita en una concentración igual a la de las otras muestras para poder comparar el efecto del TiO_2 en la actividad fotocatalítica.

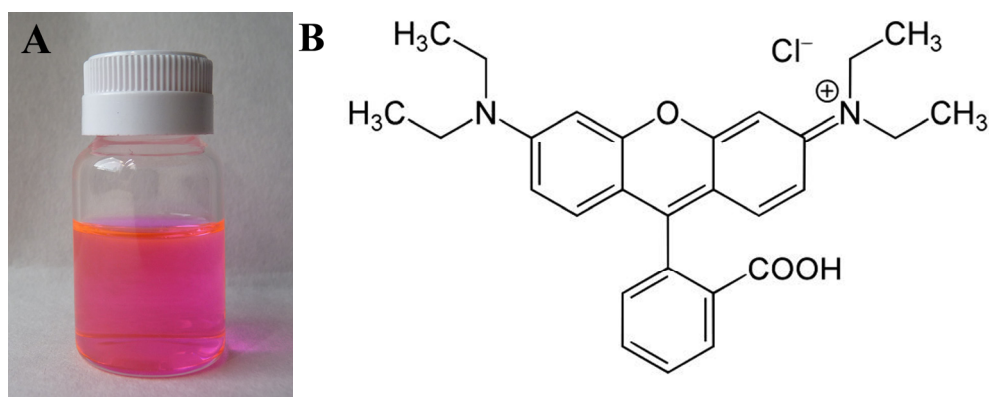


Figura 5.3. Fotografía de la solución utilizada de Rodamina B con una concentración de 50 mg l^{-1} (A) y fórmula química de la rodamina B (B).

5.4. ENSAYO FOTOCATALÍTICO

Las muestras introducidas en el soporte se introdujeron en un recipiente cerrado y hermético que no dejaba pasar la luz natural junto con una lámpara UV de 18 Watios. Las muestras fueron irradiadas a diferentes tiempos: 0, 30, 60, 180, 360, 1440, 2880 y 4320 minutos. Después de cada tiempo de exposición se realizó la medida mediante el espectrofotómetro UV-Vis con la celda de reflectancia difusa para comprobar la disminución del máximo de absorción de la rodamina B en función del tiempo.

En la Figura 5.4 se muestran fotografías de las distintas muestras utilizadas en el ensayo fotocatalítico a tiempos $t=0$ y $t=4320$ minutos para poder observar la

degradación de la rodamina B.

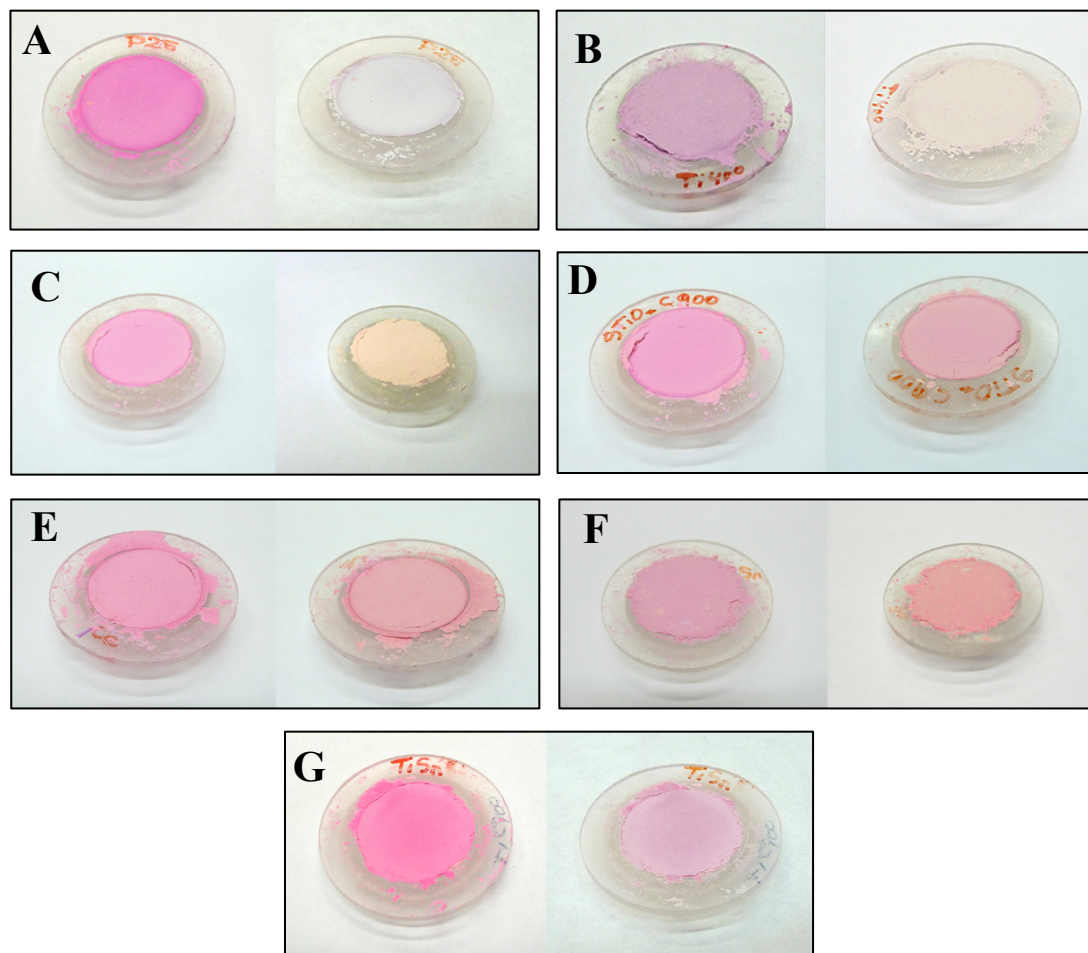


Figura 5.4. Fotografías a t_0 (izq) y a t_{4320} (dcha) minutos de las distintas muestras utilizadas: sep+TiO₂ P25 (A), sepiolita-TiO₂ calcinada a 400°C (B), sepiolita-TiO₂ calcinada a 650°C (C), sepiolita-TiO₂ calcinada a 900°C (D), sepiolita-CeO₂ calcinada a 700°C (E), sepiolita-SnO₂ calcinada a 650°C (F), sepiolita-SnO₂/TiO₂ calcinada a 650°C (G),

Se observa que en las muestras P25 y las de sepiolita-TiO₂ calcinadas a 400 y a 650°C (Figuras 5.4 A, B y C) la coloración rosa de la rodamina B ha desaparecido totalmente, lo que indicaría que se ha logrado una alta degradación de este colorante. El color de las muestras de sepiolita-TiO₂ calcinada a 400 °C (blanco) y calcinada a 650 °C (blanco-amarillento) se debe al color propio de la sepiolita tratada a estas temperaturas. En el resto de las muestras la coloración permanece en mayor o en menor medida, lo que indica que claramente la degradación de la rodamina B mediante fotocátalisis ha

sido menor.

5.5. CARACTERIZACIÓN UV-VIS DE LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B

El espectro obtenido utilizando la célula de reflectancia difusa y medido en las diferentes muestras que contienen el contaminante orgánico rodamina B, se caracteriza por una banda de absorción con un máximo en 554 nm. Esta banda va disminuyendo en mayor o menor medida dependiendo de la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras según va aumentando el tiempo de irradiación con la lámpara UV. Está bien reportado que el proceso de degradación de la rodamina B, puede ocurrir por medio de dos mecanismos que ocurren en competencia: a) mediante el ataque de los radicales OH[•] al anillo aromático destruyendo la estructura del colorante y de este modo reduciendo la intensidad de la banda de absorción, y/o b) mediante una sucesiva eliminación de los grupos etilo unidos a los átomos de nitrógeno que están unidos a los anillos aromáticos, los cuales producen diferentes intermedios de reacción que se puede observar mediante un desplazamiento hacia longitudes de onda menores en el espectro UV-Vis^{2, 37}. En la Figura 5.5 se puede observar la evolución de la banda de rodamina durante el ensayo para las diferentes muestras.

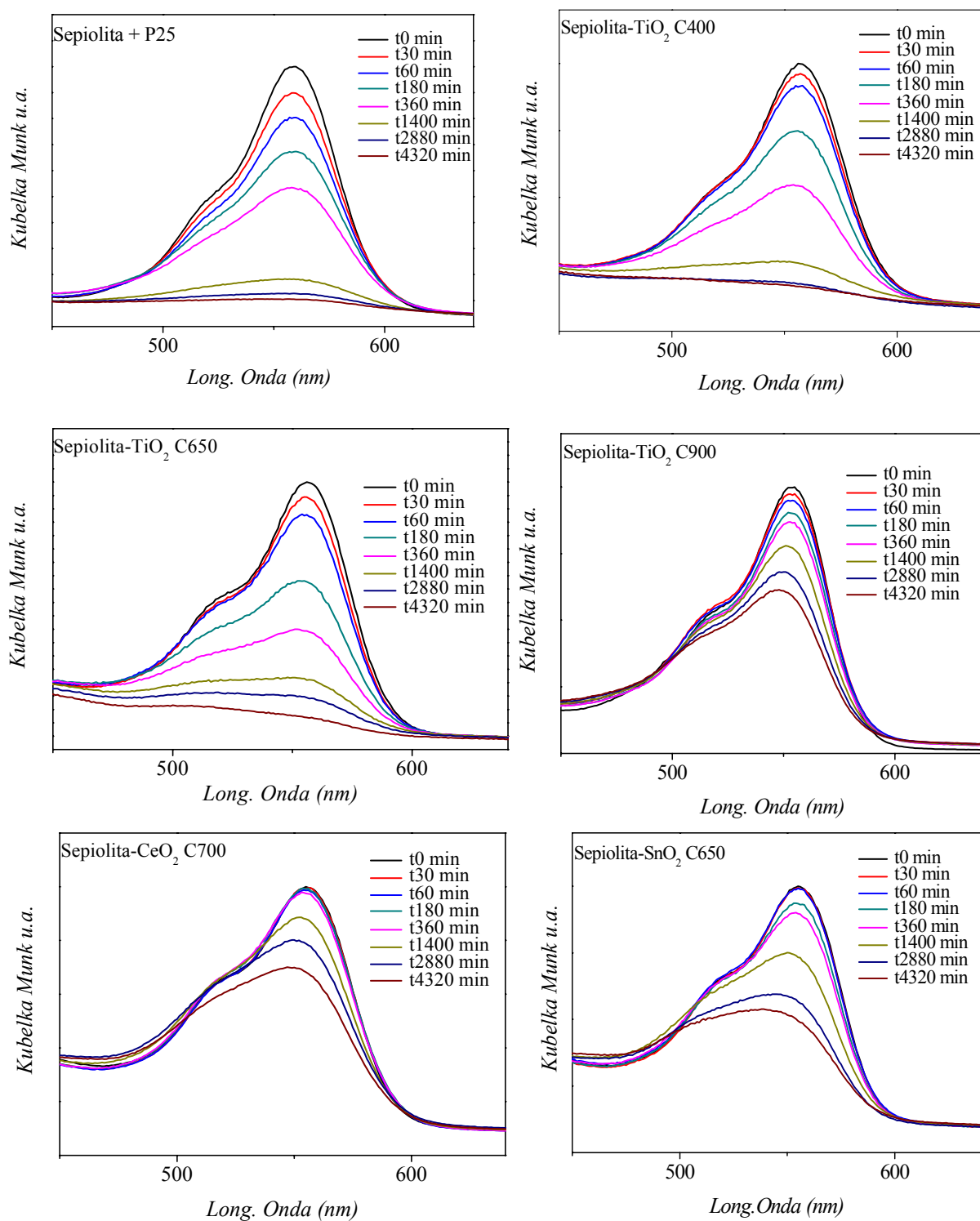


Figura 5.5. Espectro UV-Vis en reflectancia difusa de las diferentes muestras en función del tiempo de irradiación.

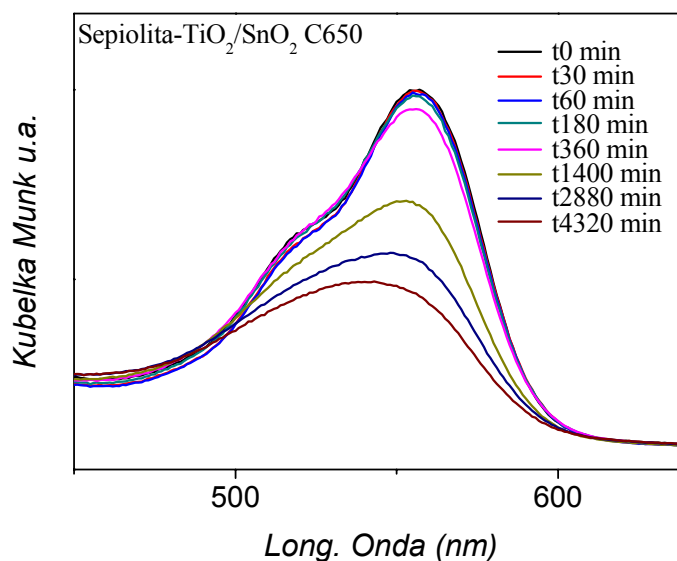


Figura 5.5.(continuación) Espectro UV-Vis en reflectancia difusa de las diferentes muestras en función del tiempo de irradiación

Mediante estos espectros, se puede observar que según va aumentando el tiempo de exposición va disminuyendo la banda principal de la rodamina B en todas las muestras. Sin embargo, se aprecia que las muestras que contienen TiO₂, exceptuando la que está calcinada a 900°C son las más efectivas. También se puede observar que la intensidad de la banda va disminuyendo sin sufrir ningún desplazamiento hacia longitudes de onda menores. Esto parece indicar que el mecanismo de degradación de la rodamina B, se realiza mediante la destrucción del anillo aromático tal y como se ha comentado anteriormente.

En el caso particular de las tres muestras sin TiO₂, el mecanismo de degradación parece ser una combinación de los expuestos anteriormente, siendo mayoritaria la degradación del anillo aromático por el grupo OH[·]. La banda de absorción de la rodamina B sufre un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda menores, lo que indica la eliminación de los grupos etilo unidos a los nitrógenos de la molécula. Sin embargo este leve desplazamiento sugiere que no es el mecanismo de degradación mayoritario.

Para poder cuantificar la cantidad de rodamina B que se ha degradado en cada una de las muestras ensayadas, se calculó el área situada bajo la curva del máximo obtenido mediante espectroscopia UV-Vis. Para obtener los valores de degradación de tiempo medios, se realizó un ajuste con los datos obtenidos. Este caso se corresponde con dos exponenciales decrecientes con tres tiempos de vida medios (t_0 , t_1 y t_2), siendo t_0 el tiempo utilizado entre la preparación de la muestra hasta que se mide, y donde podría ir incluido el error experimental, así como la absorción del disolvente hacia el interior de la pastilla. Este ajuste tiene un fondo similar para todas las muestras (D_0). La expresión utilizada en el ajuste se muestra en la ecuación (5.7).

$$D = A_0 \cdot e^{(-x/t_0)} + A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} + A_2 \cdot e^{(-x/t_2)} + D_0 \quad (5.7)$$

En la tabla 5.2 se recogen los porcentajes de degradación al cabo de los 4320 minutos y los parámetros obtenidos en el ajuste con los tiempos medios y sus contribuciones.

Muestra	% Degradación	A ₀ %	t ₀ (min)	A ₁ %	t ₁ (min)	A ₂ %	t ₂ (min)
TiO ₂ P25 + Sepiolita	94	13	39	87	779	—	—
Sepiolita-TiO ₂ Calc. 400°C	97	—	—	84	477	16	2.457
Sepiolita-TiO ₂ Calc. 650°C	95	—	—	70	234	30	1.993
Sepiolita-TiO ₂ Calc. 900°C	38	12	67	88	10.949	—	—
Sepiolita-SnO ₂ Calc. 700°C	52	—	—	100	3.572	—	—
Sepiolita SnO ₂ /TiO ₂ Calc. 700°C	51	—	—	100	3.094	—	—
Sepiolita-CeO ₂ Calc. 700°C	30	—	—	100	12.767	—	—

Tabla 5.2. Porcentaje de degradación de la rodamina B de cada muestra al cabo de 4320 minutos (3 días) y los valores del ajuste realizado, siendo A_1 y A_2 la contribución de cada tiempo t_1 y t_2 en la degradación.

El tiempo t_0 , en la mayoría de las muestras es tan rápido que no se puede medir en el rango de tiempo utilizado. Únicamente se ha encontrado un valor para este tiempo en dos muestras, P25 mezclado con sepiolita y sepiolita-TiO₂ calcinada a 900°C. De este modo el tiempo t_0 no se puede despreciar al utilizar esta mezcla debido a que tiene en cuenta la rodamina que esta bajo la superficie de la sepiolita en donde la radiación

ultravioleta llega mucho más atenuada.

En la Figura 5.6. se representa la variación del área de la banda característica de la rodamina B en función del tiempo de irradiación con la lámpara UV en las diferentes muestras que contienen TiO_2 . El ajuste que se ha realizado suministra información sobre la velocidad de degradación de la rodamina B en los materiales estudiados.

El valor t_0 para la muestra P25 mezclada con sepiolita es de 39 minutos y tiene una contribución del 12%. El valor del tiempo de degradación medio t_1 es de 779 minutos y es el que posee una mayor contribución (85%). Se observa que al tiempo t_2 no se le ha dado un valor debido a que queda fuera del rango del experimento y harían falta un mayor número de puntos adquiridos durante el ensayo. Sin embargo, este parámetro no tiene mucho peso en el fenómeno de degradación. Para la muestra formada por sepiolita- TiO_2 calcinada a 400°C el primer tiempo es de 477 minutos, pero con una contribución del 84% lo que implica que la degradación principalmente ocurre a tiempos bajos, mientras que el segundo tiempo aparece a 2457 minutos con una contribución del 16% degradando la rodamina B un 97%. La muestra de sepiolita- TiO_2 calcinada a 650°C muestra un tiempo inicial de 234 minutos con una contribución del 70%, lo que indica que tiene una degradación inicial rápida y un segundo tiempo de 1993 minutos con una contribución del 30%. La degradación de la rodamina B al cabo de 4320 minutos es del 95%. La muestra de sepiolita- TiO_2 calcinada a 900°C , tiene un tiempo inicial medio de degradación a 67 minutos, pero con una contribución muy pequeña del 12 %. El tiempo con mayor contribución sin embargo ocurre a tiempos muy altos, 10949 minutos, lo que indica que no ha degradado completamente la rodamina B en el tiempo del ensayo.

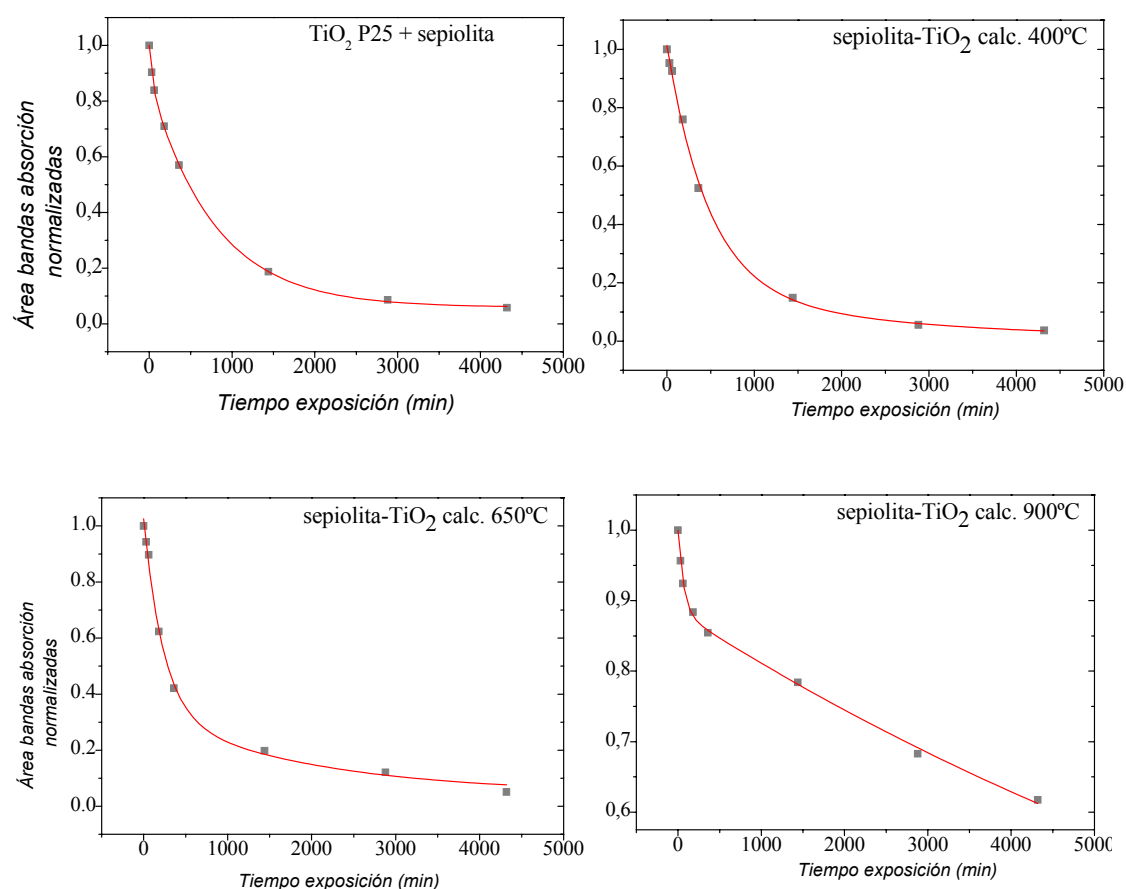


Figura 5.6. Variación del área de la banda de rodamina b en función del tiempo de irradiación de las sepiolitas- TiO_2 calcinadas a distintas temperaturas y el TiO_2 P25 utilizado como referencia.

De estas cuatro muestras se puede concluir que la que presenta una mayor actividad fotocatalítica es la de sepiolita- TiO_2 calcinada a 400°C , ya que degrada el 97% al cabo de los 4320 minutos del ensayo, siendo también una de las más rápidas en catalizar la descomposición del colorante, debido a que el tiempo que posee una mayor contribución en la degradación es el más bajo de todas las muestras. La sepiolita- TiO_2 calcinada a 650°C tiene una degradación más rápida a tiempos bajos, pero con una menor contribución que en el caso de la muestra calcinada a 400°C . La sepiolita- TiO_2 calcinada a 900°C tiene un tiempo inicial de degradación muy bajo junto con una contribución muy pequeña. La contribución de tiempo largo es superior al tiempo del ensayo, lo que indica que la degradación a tiempo 4320 minutos no ha sido completa. Tanto en esta muestra como en la P25, se han observado contribuciones relevantes de t_0 . Esto es debido a que el valor de t_1 de ambas es muy grande, lo que permite

deconvolucionar la contribución de t_0 y t_1 , a diferencia de las muestras calcinadas a 400 y 650°C donde el valor de t_1 es mucho más bajo. El primer tiempo medio de degradación de la muestra utilizada como referencia, TiO_2 P25, es muy bajo, 39 minutos, pero su contribución como en el caso de la muestra calcinada a 900 °C es muy baja. El t_1 del TiO_2 comercial P25 mezclado con sepiolita obtenido es a 779 minutos, mayor que el de la muestra calcinada a 400 °C, y llegando a una degradación final del 94%.

Al aumentar la temperatura de calcinación en dichas muestras, éstas pierden eficacia debido a la coexistencia de las diferentes fases polimórficas que van apareciendo según se va aumentando la temperatura como se vio en el capítulo anterior. A 400 °C coexisten las fases brooquita y anatasa, a 650°C obtendríamos fase anatasa, y a 900 °C obtendríamos mezcla de fases anatasa y rutilo. Sin embargo, se observa que la actividad fotocatalítica va decreciendo con el aumento de la temperatura de calcinación con un máximo en las muestras calcinadas a 400 °C y a 650 °C. El hecho de la disminución drástica de la actividad fotocatalítica de la muestra calcinada a 900°C es debida a la formación de rutilo, lo que hace que el tamaño de las partículas de TiO_2 aumente, y esto conlleva una disminución de su superficie específica. Además, esta fase del óxido de titanio se ha comprobado que tiene una fotoactividad menor que la fase anatasa^{35, 38}, disminuyendo en este caso de forma considerable el rendimiento de la reacción de degradación.

En la Figura 5.7 se muestra el ajuste obtenido para la variación del área de la banda característica de la rodamina B realizado para las muestras sepiolita- SnO_2 , sepiolita- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y sepiolita- CeO_2 .

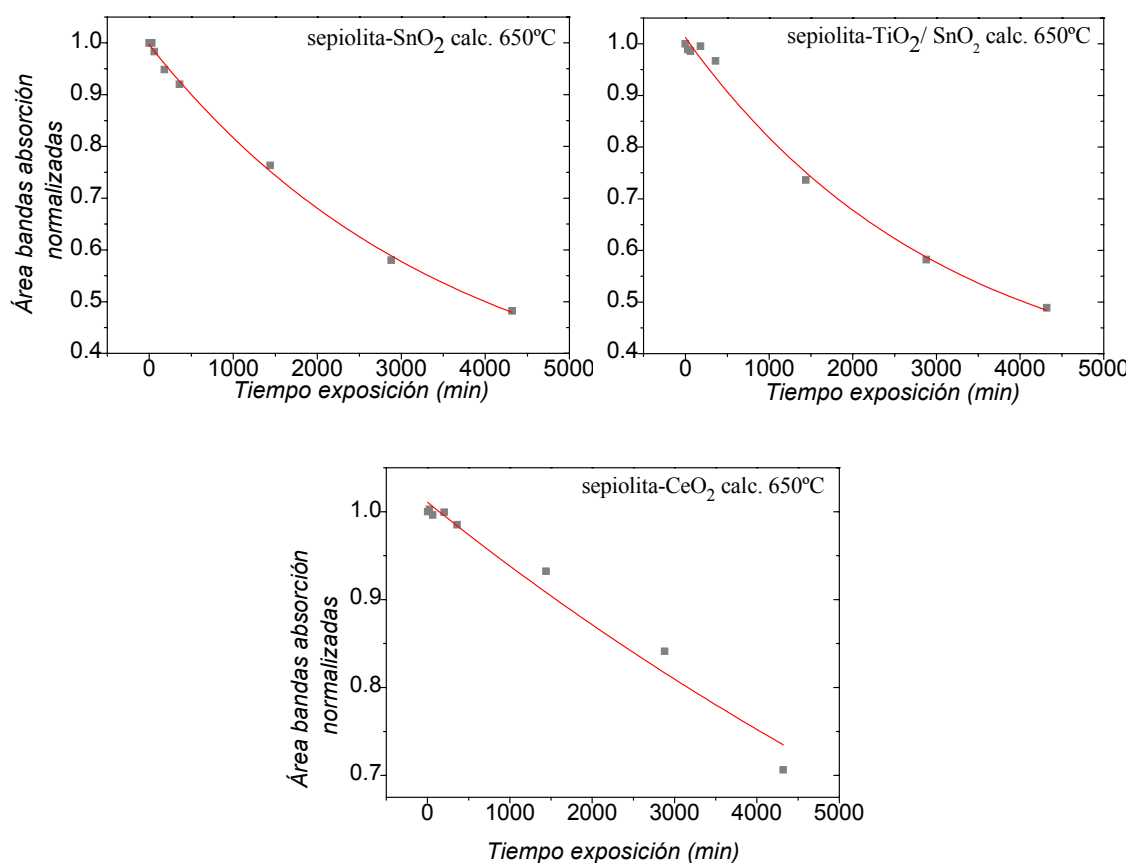


Figura 5.7. Variación del área de la banda de rodamina b en función del tiempo de irradiación de la sepiolita-SnO₂, sepiolita-TiO₂/SnO₂ y sepiolita-CeO₂ calcinadas a 650°C.

En este caso tanto la sepiolita-SnO₂ como la sepiolita-TiO₂/SnO₂, degradan la rodamina B al cabo de los 4320 minutos un porcentaje similar 52 y 51% respectivamente. Según el ajuste, el tiempo de degradación medio de estas dos muestras es mucho más alto que el correspondiente a las muestras de TiO₂ exceptuando la muestra calcinada a 900 °C, lo que hace indicar que la actividad fotocatalítica es bastante inferior a las muestras que contienen TiO₂. Sin embargo el comienzo de la degradación es muy lento ya que la muestra que contiene SnO₂ empieza a degradar la rodamina al cabo de una hora de irradiación, mientras que la que contiene mezcla de TiO₂/SnO₂ ocurre al cabo de 6 horas de ensayo. Como se puede observar, la muestra que contiene CeO₂ es la que menos degrada a la rodamina B, confirmandose como la muestra con menor actividad fotocatalítica utilizada en el ensayo. Además la degradación empieza después de 24 horas de exposición, y la cantidad de rodamina B

que ha sido degradada es del 30 % al cabo de los tres días.

5.6. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA IR DE LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B

Se ha utilizado esta técnica, para poder confirmar el mecanismo de degradación de la rodamina B utilizando nanopartículas de titanio soportadas sobre sepiolita. La muestra elegida fue la sepiolita-TiO₂ calcinada a 400°C debido a que fue la que mejores resultados presentó en el ensayo de degradación. La preparación de la muestra, se realizó utilizando la misma concentración de rodamina B que en el ensayo fotocatalítico, y de este modo se posicionó la mezcla en un porta para medir el espectro infrarrojo mediante reflectancia difusa. Esta muestra se irradió con la lámpara UV y se midió a diferentes tiempos. Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 5.8. Debido a que existe un solapamiento entre las bandas de vibración de la sepiolita, la titania y la rodamina B, el estudio de los espectros se va a centrar entre 1500 y 1300 cm⁻¹ (Figura 5.9), que es donde no existe ningún tipo de solapamiento.

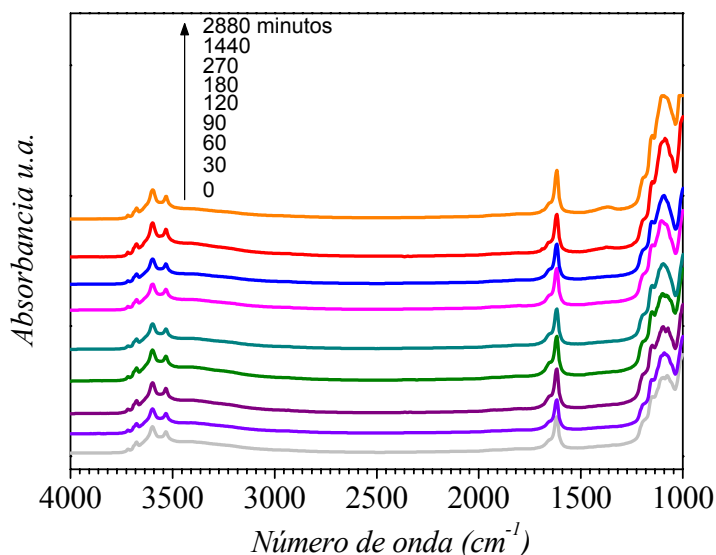


Figura 5.8. Espectro de IR de la muestra de sepiolita-TiO₂ calcinada a 400°C

En las figuras anteriores se puede observar que para tiempos iniciales de irradiación que comprenden hasta 270 minutos, aparecen varias bandas. La situada a

1467 cm^{-1} se asocia a las vibraciones del anillo aromático, y la banda a 1341 cm^{-1} se corresponde a la vibración de un carbono unido a un anillo aromático.

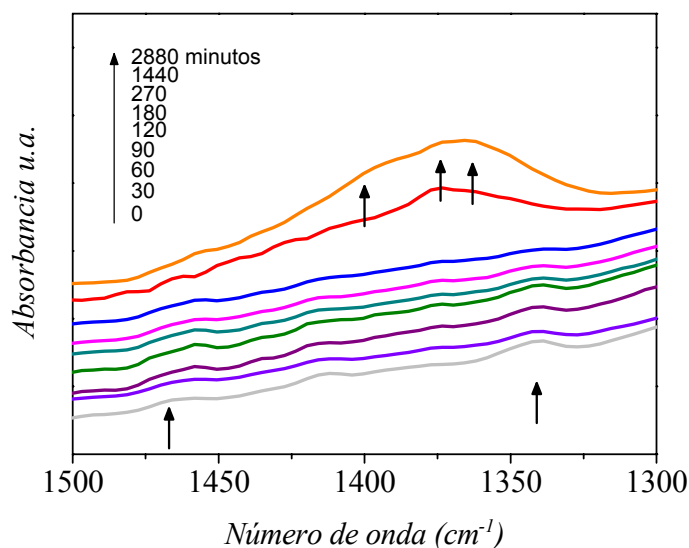


Figura 5.9. Detalle del espectro de IR de la muestra de sepiolita- TiO_2 calcinada a 400°C

Cuando el tiempo de irradiación han superado los 270 minutos bajo la luz ultravioleta, estas bandas empiezan a desaparecer y se puede observar la aparición de nuevas bandas situadas en 1363 , 1374 , y 1400 cm^{-1} que pueden atribuirse a la vibración del anión CO_3^{2-} que es el resultado de la mineralización a este tiempo^{8, 39}. Estos resultados están de acuerdo con el ajuste realizado en la tabla 5.2 de este capítulo, donde se puede observar que a tiempos superiores a 477 minutos se obtiene la mayor contribución de la degradación.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ L. Jingyi, C. Chuncheng, Z. Jincai, Z. Huaiyong, D. Zhe, *Science in China (Series B)* **2002**, 45, 445-448.
- ² P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, 129, 257-268.
- ³ T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 260-263.
- ⁴ A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 317, 366-376.
- ⁵ A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2000**, 1, 1-21.
- ⁶ Y. Lv, L. Yu, H. Huang, H. Liu, Y. Feng, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 488, 314-319.
- ⁷ S. Devahasdin, C. Fan, K. Li, D. H. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, 156, 161-170.
- ⁸ S. Zhao, J. Li, L. Wang, X. Wang, *CLEAN – Soil, Air, Water* **2010**, 38, 268-274.
- ⁹ XIA Hui-li, Z. Hui-sheng, ZHANG Tao, X. Dong-chang, *Journal of Environmental Sciences* **2007**, 19, 1141-1145.
- ¹⁰ L.-R. Hou, C.-Z. Yuan, Y. Peng, *Journal of Hazardous Materials B* **2007**, 139, 310-315.
- ¹¹ K. Vinodgopal, I. Bedja, P. V. Kamat, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2180-2187.
- ¹² A. Tricoli, M. Righettoni, S. E. Pratsinis, *Langmuir* **2009**, 25, 12578-12584.
- ¹³ S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today* **2009**, 147, 1-59.
- ¹⁴ M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Water Research* **2010**, 44, 2997-3027.

- ¹⁵ A. Heller, *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 503-508.
- ¹⁶ A. Maury, N. De Belie, *Materiales de Construcción* **2010**, 60, 33-50.
- ¹⁷ A. M. P. Muñoz, *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde*, Universidad Autónoma de Barcelona, 2003
- ¹⁸ R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Advanced Materials* **1998**, 10, 135-138.
- ¹⁹ R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 431-432.
- ²⁰ X.-T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 696-700.
- ²¹ J. M. Herrmann, *Topics in Catalysis* **2005**, 34, 49-65.
- ²² D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environmental Science & Technology* **1991**, 25, 1522-1529.
- ²³ D. Bahnemann, *Solar Energy* **2004**, 77, 445-459.
- ²⁴ J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S. Malato-Rodriguez, *Journal of Solar Energy Engineering* **2007**, 129, 4-15.
- ²⁵ E. F. Duffy, F. Al Touati, S. C. Kehoe, O. A. McLoughlin, L. W. Gill, W. Gernjak, I. Oller, M. I. Maldonado, S. Malato, J. Cassidy, R. H. Reed, K. G. McGuigan, *Solar Energy* **2004**, 77, 649-655.
- ²⁶ T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1992**, 14, 369-379.
- ²⁷ O. K. Dalrymple, E. Stefanakos, M. A. Trotz, D. Y. Goswami, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *In Press, Corrected Proof*.
- ²⁸ O. Seven, B. Dindar, S. Aydemir, D. Metin, M. A. Ozinel, S. Icli, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, 165, 103-107.

- ²⁹ P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catalysis Today* **2000**, 63, 363-369.
- ³⁰ C. H. Ao, S. C. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 44, 191-205.
- ³¹ Y. Paz, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, In Press, Corrected Proof.
- ³² O. Yoshihisa, S. Shuichi, T. Tetsu, F. Akira, *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, B24-B28.
- ³³ P. M. Ashraf, S. M. A. Shibli, *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 443-448.
- ³⁴ J. Hu, X. H. Zhao, S. W. Tang, M. R. Sun, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 3814-3818.
- ³⁵ X. Qin, L. Jing, G. Tian, Y. Qu, Y. Feng, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 172, 1168-1174.
- ³⁶ T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 82-86.
- ³⁷ C. Chen, W. Zhao, J. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 3604-3611.
- ³⁸ S. Kato, F. Mashio, K. K. Zasshi, *J. Chem. Soc. Japan., Indust. Chem. Sect.* **1964**, 67, 1136-1140.
- ³⁹ C. Su, D. L. Suarez, *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45, 814-825

CAPÍTULO 6

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

6.1. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas han despertado interés en los científicos, a partir de las investigaciones de Faraday de oro coloidal a mediados del siglo XIX. En particular, los coloides de oro, plata y cobre presentan coloraciones llamativas (púrpura, verde amarillento y rojo oscuro). Este color se debe a lo que se conoce como resonancia del plasmón de superficie.

La utilización de matrices para albergar nanopartículas, simplifica el estudio del plasmón de superficie con respecto al caso de suspensiones coloidales. Estas suspensiones tienen varias limitaciones como pueden ser la necesidad de utilizar compuestos químicos reductores para obtener los metales, que debido al medio pueden volver a oxidarse, la necesidad de usar un surfactante para evitar la aglomeración o el inconveniente de no poder obtenerse aleaciones. Como caso particular, la sepiolita es una matriz inorgánica que permite la formación de nanopartículas metálicas mediante un proceso de síntesis y otro térmico de reducción a alta temperatura con 10% H_2 /90%Ar, siendo esta matriz casi transparente en la región del espectro a medir. Hay otras matrices que se han utilizado para realizar estudios del plasmón como pueden ser alúmina¹ o zeolitas² permitiendo una alta concentración de metal. Ya se ha realizado un estudio de los plasmones de superficie de oro, plata y cobre utilizando sepiolita como matriz³, y en este capítulo se van a estudiar otros materiales como pueden ser aleaciones o el paladio.

Los plasmones se describieron primero por Maxwell-Garnett y después por Mie, resolviendo las ecuaciones de Maxwell (6.1) para la interacción de un campo electromagnético con una esfera metálica bajo las adecuadas condiciones del entorno⁴. Las ecuaciones de Mie describen la interacción electromagnética de un haz plano con una esfera de un material.

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\
 \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\
 \nabla \wedge \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{J}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

En las ecuaciones de Maxwell, D es el campo de desplazamiento, ρ es la densidad de carga libre, B es la densidad de flujo magnético, E es el campo eléctrico, H es el campo magnético y J es la densidad de corriente. A partir de las ecuaciones de Maxwell se obtienen las siguientes ecuaciones de onda:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} + \nabla (\nabla \log(\epsilon_0 \epsilon_r) \cdot \mathbf{E}) + \nabla \log(\mu_0 \mu_r) \wedge \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} + \nabla (\nabla \log(\mu_0 \mu_r) \cdot \mathbf{H}) + \nabla \log(\epsilon_0 \epsilon_r) \wedge \mathbf{H} &= 0\end{aligned}\quad (6.2)$$

Siendo ϵ_0 y ϵ_r las constantes dieléctricas en el vacío y en la partícula y μ_0 y μ_r la permeabilidad magnética en el vacío y en la partícula respectivamente. A partir de las ecuaciones anteriores y de las condiciones de contorno, para una esfera, se pueden obtener los coeficientes de scattering mediante una solución numérica (6.3). Estas ecuaciones se utilizan por ejemplo en programas como *Mieplot*⁵, que se usa para hacer simulaciones de la dispersión Mie en una esfera.

$$\begin{aligned}a_k &= \frac{\mu_c \eta^2 j_k(\eta x) \frac{d[x j_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x j_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}{\mu_c \eta^2 j_k(\eta x) \frac{d[x h_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x h_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}} \\ b_k &= \frac{\mu_m j_k(\eta x) \frac{d[x j_k(x)]}{dx} - \mu_c j_k(x) \frac{d\left[\eta x j_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}{\mu_m j_k(\eta x) \frac{d[x h_k(x)]}{dx} - \mu_m j_k(x) \frac{d\left[\eta x h_k\left(\frac{\hat{n}_m}{n_c} x\right)\right]}{d(\eta x)}}\end{aligned}\quad (6.3)$$

Donde η es el índice de refracción, χ es el parámetro de tamaño y j_k y h_k son funciones esféricas de Bessel. A través de estos coeficientes se pueden obtener las secciones eficaces de “scattering” (6.4).

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (6.4)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)$$

Cuando el tamaño de las partículas es inferior al de la longitud de onda, la partícula está en un campo constante (aproximación cuasiestática). En este caso las ecuaciones de Maxwell se simplifican notablemente, siendo relevante únicamente la conocida como ecuación de Laplace (6.5).

$$\nabla \cdot (\epsilon(\vec{r}) \nabla \Phi(\vec{r})) = 0 \quad (6.5)$$

Donde $\epsilon(r)$ y $\Phi(r)$ son la constante dieléctrica y el potencial del campo respectivamente en función de la posición. Suponiendo una matriz homogénea donde se encuentre situada una partícula de forma elipsoidal, la solución a la ecuación de Laplace da la expresión del campo en el interior del elipsoide (6.6). Este campo es homogéneo y constante.

$$E_{int} = \frac{\epsilon_m}{(1-L_p)\epsilon_m + L_p\epsilon_p} E_{ext} \quad (6.6)$$

Donde ϵ_m y ϵ_p son la constante dieléctrica de la matriz y de las partículas respectivamente, L_p es el factor de forma que tiene un valor de 1/3 en el caso particular de las esferas, y E_{ext} es el campo externo. En general las constantes dieléctricas de los materiales poseen un valor positivo y por tanto de acuerdo con la ecuación (6.6), el valor del campo interno es menor que el del campo externo. Sin embargo todos los metales, pueden tener un valor ϵ_p negativo con una parte imaginaria pequeña en un rango de frecuencias definido, lo que puede hacer que el campo interno sea mayor que el externo.

El comportamiento del dieléctrico de estas partículas se describe perfectamente en la parte visible del espectro usando el modelo de Drude⁶ para metales, tal y como se muestra en la ecuación (6.7).

$$\varepsilon_p = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega_p + i\omega\gamma} \quad (6.7)$$

Donde $\omega = 2\pi c/\lambda$, ε_∞ es la constante dieléctrica en el límite de alta frecuencia, ω_p es la frecuencia del plasma y γ es el recíproco del tiempo de colisión. Para el caso de los metales Au, Ag y Cu $\gamma \ll \omega_p$ la frecuencia del plasma está situada en la zona del UV cercano, por lo que la ecuación (6.7) se puede aproximar a:

$$\varepsilon_p \sim \varepsilon_\infty - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (6.8)$$

donde $\lambda_p \sim 130$ nm para oro, plata y cobre. Para este caso específico de un metal, puede suceder que el denominador de la ecuación (6.6) se anule cuando se cumple que $\varepsilon_p = - (1 - L_p) \varepsilon_m / L_p$ con lo que el campo interno tiende a infinito. A esta condición se le denomina resonancia del plasmón de superficie⁷⁻⁹. Este hecho se observa experimentalmente mediante una banda situada en la región visible del espectro, la cual puede producir una coloración característica como en el caso de las muestras de oro^{10,11}, plata¹ y cobre. La longitud de onda característica de este plasmón de resonancia viene determinada, tal y como se muestra en la ecuación (6.9), por la constante dieléctrica que rodea a las partículas y por la morfología de estas¹²⁻¹⁴.

$$\lambda_{RPS} = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_\infty - \left(1 - \frac{1}{L_p}\right) \varepsilon_m} \quad (6.9)$$

Del modelo de Drude se deduce que la relación que existe entre la longitud de onda del plasma y la concentración de electrones de conducción N , viene dada por la ecuación (6.10), donde m es la masa efectiva del electrón, y e es la carga del electrón.

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (6.10)$$

Dada la ecuación (6.10), se puede observar que la posición del plasmón de superficie es dependiente de la densidad electrónica⁶. De este modo se puede calcular la transferencia de la carga relativa responsable del desplazamiento del plasmón mediante la ecuación (6.11).

$$\Delta\lambda \approx -\frac{\Delta N}{2N} \lambda_p \sqrt{\epsilon_\infty - \left(1 - \frac{1}{L_p}\right) \epsilon_m} \quad (6.11)$$

La señal de la banda del plasmón de superficie depende del entorno, el tamaño, la concentración y de la forma. A modo de ejemplo se puede observar en la Figura 6.1 la variación de la banda del plasmón de superficie de partículas de oro, donde se ha modificado el tamaño de partícula a través de la ecuación de Mie (Figura 6.1 A) y el entorno que se ha cambiado modificando el índice de refracción del medio⁵.

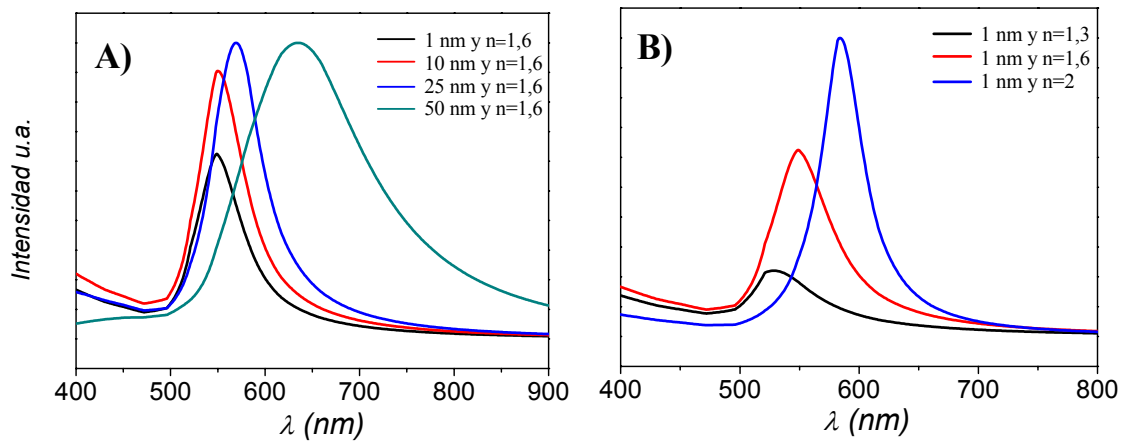


Figura 6.1 Espectro de absorbancia de oro cuando varía el tamaño de partícula (A) y cuando varía el entorno (B).

Se puede observar que según va aumentando el tamaño de partícula, se va

desplazando la banda del plasmón de superficie hacia longitudes de onda mayores con un aumento de la anchura (Figura 6.1 A). Manteniendo el tamaño de partícula y cambiando el índice de refracción se aprecia que la banda gana en intensidad y se desplaza hacia longitudes de onda mayores al igual que en el caso anterior.

Esta propiedad de las nanopartículas sobre una matriz dieléctrica, nos permite nuevas aplicaciones como pueden ser almacenamiento óptico de mayor densidad, óptica no lineal, amplificación de la señal Raman (SERS resonante^{15,16}), diseño de nuevos dispositivos ópticos¹⁷, sensores moleculares o como nanopigmentos.

6.2. MEDIDAS EN ABSORBANCIA

Las bandas del plasmón de superficie así como la influencia de distintos parámetros como puede ser la concentración, el índice de refracción del medio o el tamaño de partícula de metales tales como oro, plata y cobre han sido muy estudiados en la literatura. Sin embargo, debido a la dificultad de obtener aleaciones en suspensiones coloidales, no existe mucha literatura al respecto del plasmón de superficie de aleaciones como pueden ser el bronce (SnCu) o el latón (ZnCu)⁵, o de mezclas de metales como la plata y el cobre¹⁸.

Hay otros metales aparte de los anteriormente mencionados que poseen plasmón de superficie, aunque a longitudes de onda distintas de la zona del visible. Este es el caso por ejemplo del paladio que se va a estudiar a continuación y se va a utilizar el plasmón de superficie para distinguir entre el paladio metálico y el óxido de paladio. Este metal en particular posee bandas de absorción en la zona ultravioleta del espectro y debido a que el agua interfiere en la señal a estas longitudes de onda, es muy difícil de observar como coloide.

6.2.1. UV-Vis DE SEPIOLITA-Pd

Mediante esta técnica se puede distinguir de una forma clara entre paladio metálico y óxido de paladio y se va a utilizar para la caracterización de las sepiolitas-Pd obtenidas.

La muestra de sepiolita con nanopartículas metálicas de Pd se ha obtenido

utilizando el proceso de síntesis comentado en el capítulo 3. Para la realización de la medida se procedió a la formación de pastillas utilizando KBr para dispersar las muestras, debido a que esta es transparente y su índice de refracción es muy similar al de la sepiolita con lo que es invisible en el intervalo utilizado para la medida y obteniendo una concentración final del metal de un 0.15% en peso. La muestra de sepiolita con nanopartículas de PdO se ha obtenido al calcinar la muestra de sepiolita con paladio a 400°C.

Para poder comprender cada banda de absorción, tanto de las partículas de Pd como de PdO, se ha modelizado el espectro de absorción usando las constantes ópticas del Pd y del PdO que están ya publicadas^{19,20}. Los datos publicados de la constante dieléctrica compleja, se ha ajustado a tres osciladores armónicos para el PdO y con el modelo del electrón libre de Drude con un oscilador armónico simple para el Pd. Para cada uno de ellos se ha utilizado la aproximación cuasiestática del medio efectivo y los cálculos de dispersión de Mie. De estos dos métodos, se ha elegido el modelo de dispersión de Mie, porque la aproximación cuasiestática no puede aplicarse para longitudes de onda tan pequeñas.

En la Figura 6.2 se representa el espectro experimental de la muestra de Sepiolita-Pd reducida a 200°C (Figura 6.2 A), y la muestra sepiolita-Pd calcinada a 400°C (Figura 6.2 B). El aspecto general de estos espectros, es un continuo aumento en la absorbancia para longitudes de onda más pequeñas. Esta tendencia es la combinación de varios parámetros tales como la dispersión de la luz de la matriz de silicato embebido en una matriz de KBr, y la absorbancia intrínseca de Pd.

En el caso de la muestra que contiene paladio metálico (Figura 6.2 A) se pueden observar dos bandas con un máximo de absorbancia a 238 y 326 nm²¹. Se ha asignado la banda situada a 238 nm como el plasmón de resonancia de superficie de los electrones libres del Pd.

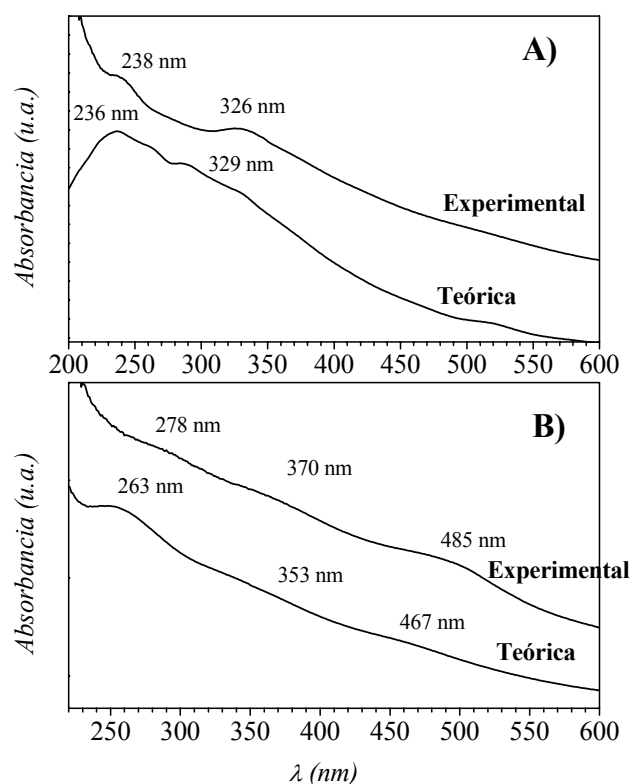


Figura 6.2. Espectros de absorbancia de la muestra de Pd reducida a 200°C (A), y de la muestra de Pd calcinada a 400°C(B).

Cuando el plasmón de resonancia aparece a alta frecuencia, la aproximación cuasiestática falla y entonces el modelo de dispersión de Mie cobra importancia. Utilizando el caso del oro como comparación, con el plasmón situado a una longitud de onda de 540 nm, se puede aceptar un tamaño de partícula de 15 nm para usar la aproximación cuasiestática¹⁰. Con el paladio, al tener un plasmón a longitudes de onda inferiores a la mitad que la del oro, sólo partículas de un tamaño de 5 nm pueden modelizarse con la aproximación del medio efectivo. El tamaño teórico obtenido para

las partículas de paladio es de 30 nm, y tal como se comentó en el capítulo 3 el tamaño de las nanopartículas de Pd soportadas sobre sepiolita son menores a este valor.

El máximo de absorción de la otra banda situado a 326 nm parece deberse a un modo local de Pd, posiblemente, una transición electrónica interna (el plasmón y las frecuencias de amortiguación del paladio se ajustaron a partir del espectro experimental mediante un modelo de electrones libres de Drude además de un modo localizado alrededor de 340 nm). La inclusión de este modo fue necesaria para obtener el ajuste correcto del espectro en el rango de 300 a 400 nm, utilizando las constantes ópticas del paladio¹⁹.

El espectro óptico del óxido de paladio es muy diferente del mostrado por el paladio metálico. Tal y como se observa en la Figura 6.2 B, donde aparecen tanto el espectro obtenido experimentalmente de la muestra de sepiolita-Pd calcinada a 400°C como el teórico calculado usando el índice de refracción dado por Weber et. al.²⁰ (Figura 6.2 B). Este espectro se caracteriza por la presencia de tres modos a 278, 370 y 485 nm, de manera que el espectro calculado teóricamente reproduce perfectamente el adquirido experimentalmente, estando los tres modos bien diferenciados de los dos obtenidos por el paladio metálico. Sin embargo, se puede apreciar un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en el espectro experimental con respecto del teórico que posiblemente pueda ser causado por la contribución de la dispersión de los defectos de la matriz de KBr.

Mediante esta técnica tal y como se ha comentado en esta sección, se puede distinguir de forma clara entre paladio metálico y óxido de paladio.

6.2.2 UV-Vis DE MEZCLAS DE METALES QUE CONTIENEN COBRE SOPORTADAS EN SEPIOLITA (BRONCE, LATÓN Y PLATA-COBRE)

Las nanopartículas de SnCu (bronce) al 26% en peso y ZnCu (latón) al 35% en peso sobre sepiolita, se obtuvieron tal y como han sido descritos en el capítulo 3. Para poder medir el espectro de absorción, se dispersaron las distintas muestras de sepiolita

con la aleación obtenida en una matriz de KBr. La concentración obtenida fue de 0,075% en peso de los metales. Se han comparado las bandas obtenidas con una sepiolita de cobre de referencia que se dispersó en KBr en las mismas condiciones (Figura 6.1). El cobre, presenta un plasmón de resonancia en la zona visible del espectro a 620 nm (Figura 6.3).

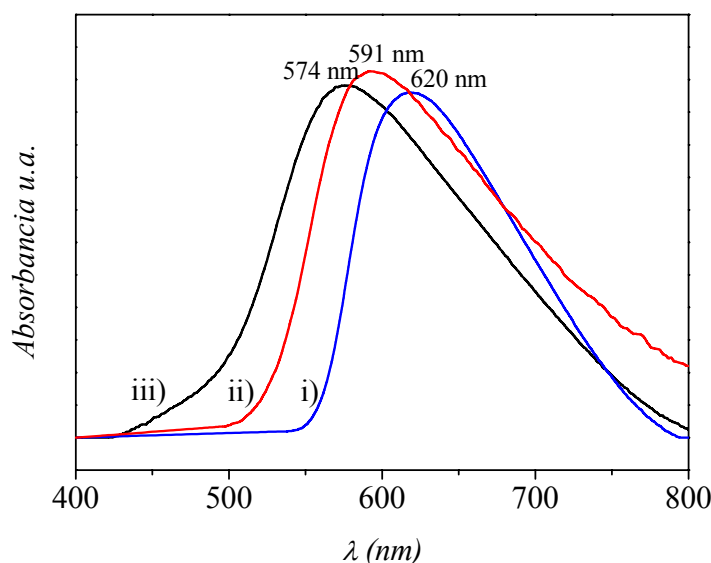


Figura 6.3 Espectro de absorción de sepiolita-Cu (i), sepiolita-ZnCu (ii) y sepiolita-SnCu (iii).

Se puede apreciar en este espectro que las bandas de las tres muestras (SnCu, ZnCu y Cu en sepiolita) poseen la misma forma, y teniendo en cuenta que el sustrato tanto para el cobre metálico como para las aleaciones es el mismo, el desplazamiento de la banda viene dado por un cambio en las propiedades dieléctricas/electrónicas de las partículas de metal.

El desplazamiento del plasmón de resonancia observado puede ser debido a la diferencia de densidad electrónica y a la concentración de electrones libres entre las distintas aleaciones. La banda del latón está desplazada hacia longitudes de onda más pequeñas que la banda del bronce con respecto a la banda del cobre metálico. Esto se podría asociar a que la diferencia de densidad electrónica entre el Cu y el Zn es menor que entre el Cu y el Sn ya que el Sn posee un nivel energético más y que el Zn tiene

solamente un electrón más que el Cu en la capa electrónica más externa. Este dato nos indica que al tener una mayor densidad electrónica, se obtiene una mayor frecuencia del plasma de acuerdo a la ecuación 6.10, lo que indica una menor longitud de onda según se puede deducir en la ecuación 6.9. En los difractogramas de rayos X de las Figuras 3.32 y 3.34 que están localizados en el capítulo 3, se aprecia que existe un desplazamiento de los picos de difracción de estas aleaciones, lo que indica que se han modificado sus parámetros de red. Además, se puede calcular la transferencia de la carga relativa responsable del desplazamiento del plasmón de estas aleaciones. De este modo se ha calculado que la carga relativa para la aleación de latón es de $\Delta N/N \approx 9,5\%$ y para la aleación de bronce es de $\Delta N/N \approx 15\%$. Estos valores indican que el cobre recibe una mayor aportación de electrones del estaño debido a que tiene un mayor número de ellos en su nivel electrónico más externo.

Se ha realizado un cálculo para obtener el valor de la carga relativa teórica de estas aleaciones utilizando la densidad de los electrones libres²² y teniendo en cuenta la relación de composición que existe entre los metales Cu/Zn y Cu/Sn. Los valores obtenidos han sido $\Delta N/N \approx 9\%$ para la aleación de latón y $\Delta N/N \approx 29\%$ para la aleación de bronce. Comparando estos resultados con los obtenidos experimentalmente, se observa que los porcentajes teórico y experimental de la muestra de la aleación de ZnCu son similares, lo que indica que todos los electrones libres que posee el cinc interactúan con los electrones del cobre produciendo el desplazamiento del plasmón de superficie. En el caso de la aleación SnCu, se ha obtenido un valor teórico muy superior al obtenido de modo experimental, lo que puede indicar que el dato de la densidad de los electrones libres utilizado para el estaño no es muy exacto, ya que se ha calculado teniendo en cuenta únicamente factores geométricos y no otro tipo de interacciones. Esta diferencia entre los valores teórico y experimental se podría atribuir a que no todos los electrones de valencia se transfieren al plasma metálico. En realidad, los datos experimentales sugieren que el estaño se comporta como $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ dentro del metal.

También se ha estudiado el plasmón de superficie de una mezcla de un 15% en peso de Ag y Cu sobre sepiolita que ha sido reducida en atmósfera de $10\%\text{H}_2/90\%\text{Ar}$. La preparación de esta muestra también se realizó dispersando la sepiolita con metal en KBr. En este caso en particular no se forma aleación entre los dos metales tal y como se

comentó en el capítulo 3, y como se puede observar en la Figura 6.3 se muestran dos bandas situadas a 465 y 575 nm que se podrían atribuir al plasmón de superficie de la plata y del cobre respectivamente.

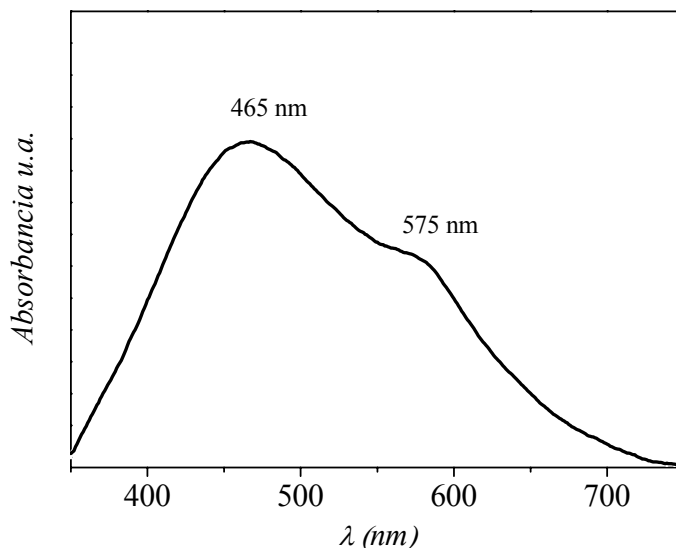


Figura 6.4 Espectro de absorción de sepiolita-AgCu

Sin embargo, la banda del cobre aparece desplazada hacia longitudes de onda menores en comparación con el espectro de la Figura 6.2, mientras que la banda de la plata aparece desplazada hacia longitudes de onda mayores ya que el plasmón de la plata cuando está embebida en sepiolita está situado a una longitud de onda de 432 nm^3 . Este resultado podría explicarse debido a la interacción de la nube electrónica de los dos metales, puesto que la plata al tener un nivel energético mayor ejercería una menor atracción sobre los electrones situados en la última capa que el cobre. Esto ocasionaría una deformación de la nube electrónica lo que generaría un aumento en la frecuencia del plasma del cobre (ecuación 6.10), lo que conllevaría a la disminución de la longitud de onda del plasmón tal y como se deduce de la ecuación 6.9. La explicación del desplazamiento del plasmón de la plata sería similar aunque en este caso la densidad electrónica sería menor lo que desplazaría el plasmón de la plata hacia mayores longitudes de onda. Se ha calculado la transferencia de carga relativa que provoca el desplazamiento de la banda del cobre, y en este caso particular se ha obtenido un valor

de $\Delta N/N \approx 14,5\%$, mientras que la transferencia de carga relativa que ocasiona la variación en la longitud de onda del plasmón de la plata tiene un valor de $\Delta N/N \approx -15\%$. Se puede observar que los valores de los porcentajes calculados son similares y opuestos, lo que indica que la carga que cede la plata de su nube electrónica sería la que acepta el cobre.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L. A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J. S. Moya, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, 1-2, 1-7.
- ² K. i. Kuge, G. Calzaferri, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 66, 1, 15-20.
- ³ A. Esteban-Cubillo, "Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina - sepiolita", Universidad Autónoma de Madrid, 2007
- ⁴ G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- ⁵ P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, F. Monteverde, M. Wautelet, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 19, 7724-7728.
- ⁶ P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. Liz-Marzán, C. Pecharromán, *Plasmonics* **2006**, 1, 1, 61-66.
- ⁷ M. V. U. Kreigbig, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer: Berlin, **1995**.
- ⁸ D. R. H. C.F. Bohren, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley:, N. Y. **1969**.
- ⁹ G. C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* **1979**, 12, 3-4, 185-271.
- ¹⁰ C. Pecharromán, J. Pérez-Juste, G. Mata-Osoro, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2008**, 77, 3, 035418.
- ¹¹ C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, H. Fernández, L. Esteban-Tejeda, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, J. Solis, C. Afonso, *Plasmonics* **2009**, 4, 4, 261-266.
- ¹² P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 3, 788-800.
- ¹³ Y. Song, P. D. Nallathamby, T. Huang, H. E. Elsayed-Ali, X.-H. N. Xu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 1, 74-81.
- ¹⁴ C. Cobley, S. Skrabalak, D. Campbell, Y. Xia, *Plasmonics* **2009**, 4, 2, 171-179.
- ¹⁵ K. S. G. Chumanov, B.W. Gregory, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9466-9471.
- ¹⁶ R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan, *Science* **1995**, 267, 5204, 1629-1632.
- ¹⁷ A. K. Sharma, B. D. Gupta, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2005**, 3, 1, 30-37.
- ¹⁸ D. Manikandan, S. Mohan, P. Magudapathy, K. G. M. Nair, *Physica B: Condensed Matter* **2003**, 325, 86-91.
- ¹⁹ P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1974**, 9, 12, 5056.

-
- ²⁰ W. H. Weber, J. T. Remillard, J. R. McBride, D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, 46, 23, 15085.
- ²¹ J. A. Creighton, D. G. Eadont, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* **1991**, 87, 24, 3881-3891.
- ²² N. W. a. M. Ashcroft, N. D., *Solid State Physics*, Saunders, 1976, pag 5.

CAPÍTULO 7

INCORPORACIÓN DE SEPIOLITA CON ÓXIDOS O METALES A UNA MATRIZ VÍTREA

7.1 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS A ESMALTES CERÁMICOS A TRAVÉS DE SEPIOLITA

El objetivo de este capítulo es introducir nanopartículas metálicas y oxídicas en una matriz vítrea como son los esmaltes cerámicos manteniendo su carácter nanoestructurado, para crear efectos estéticos nuevos, y mejorar sus propiedades mecánicas, tribológicas, y ópticas.

La introducción de nanopartículas en matrices vítreas a partir de un fundido tiene el inconveniente que la movilidad del fluido y su energía interfacial con respecto a las nanopartículas hacen que éstas tiendan a aglomerarse. Sin embargo, cuando se introducen en el vidrio embebidas en las fibras de sepiolita, ésta mantiene las nanopartículas dispersas. Además, la adición de sepiolita con nanopartículas es totalmente compatible con el sistema, incorporándose la sílice y el magnesio de la sepiolita al esmalte. La composición de la frita se expone en la tabla 7.1, donde se muestra el porcentaje en peso de cada componente de la frita en forma de óxido.

Óxido	% en peso
SiO ₂	64,64
Fe ₂ O ₃	0,07
CuO	0
MgO	6,7
Na ₂ O	1,06
Al ₂ O ₃	5,76
K ₂ O	1,8
CaO	9,32
ZnO	10,24

Tabla 7.1. Composición expresada en óxidos de la frita comercial utilizada.

La introducción de sepiolita en la frita comercial con diferente carga de metales u óxidos, proporciona diferentes propiedades a los esmaltes cerámicos como se verá a continuación. En este capítulo se van a estudiar efectos estéticos introduciendo nanopartículas metálicas soportadas en sepiolita y posteriormente se estudiarán las

propiedades mecánicas, tribológicas y ópticas al introducir sepiolita con nanopartículas de circonita en la fritada cristalina.

7.2 EFECTOS ESTÉTICOS EN LOS ESMALTES

Desde la antigüedad se han utilizado lustres metálicos en esmaltes cerámicos como un tipo especial de decoración¹⁻⁴. Para poder obtener este efecto, era necesaria la utilización de un proceso adicional denominado tercer fuego. En el primer fuego se cuece el bizcocho cerámico, en el segundo se vitrifica el esmalte y en el tercer fuego, siempre sobre un esmalte ya vitrificado, se aplica la decoración deseada cociéndose a una temperatura inferior de la utilizada en el segundo proceso. Algunos de estos esmaltes estaban basados en soluciones de cobre, las cuales necesitaban una temperatura de cocción muy baja (600-700 °C) y una atmósfera parcialmente reductora para obtener este tipo de propiedades². Esta atmósfera reductora se conseguía utilizando cinabrio (HgS), un mineral que libera vapor de mercurio por lo que resulta muy tóxico. El efecto óptico se producía como consecuencia de la respuesta electromagnética de nanopartículas próximas pero aisladas mediante una delgada capa de esmalte que las protege de la oxidación^{5,6} (Figura 1).

El objetivo que se pretende conseguir en este caso es la obtención del efecto metalizado de los lustres utilizando nanopartículas metálicas soportadas en sepiolita mediante un procedimiento que sea fácilmente escalable y utilizando un único proceso^{7,8}.

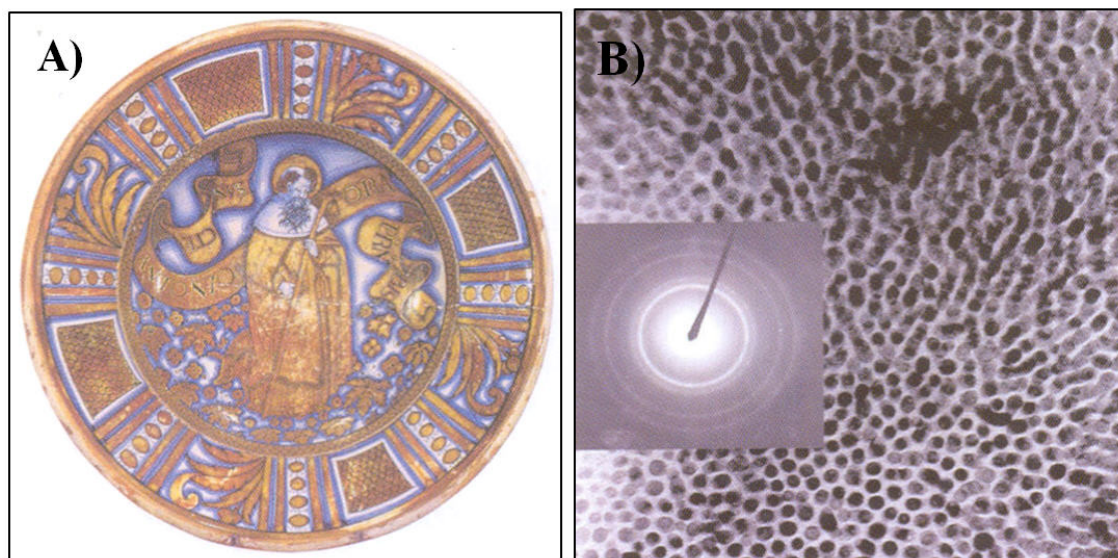


Figura 7.1. Lustre obtenido en un plato de la primera mitad del siglo XVI (A), y micrografía de MET de la superficie del plato donde se pueden observar nanopartículas de cobre (B).

7.2.1 FORMACIÓN DE ESMALTES MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE SEPIOLITA-Cu, SEPIOLITA-Fe O SEPIOLITA-Fe/Cu A UNA FRITA.

Se planeó obtener un efecto de brillo metálico mediante la introducción en la frita de partículas metálicas u oxídicas con un alto índice de refracción, de modo que en la cocción, éstos crearan una capa superficial con una alta reflectividad, a semejanza de los esmaltes artesanales. Además se requiere un único proceso de cocción y que las nanopartículas mantengan su carácter nanoestructurado y metálico. Para obtenerlo se debe mantener una atmósfera reductora y aprovechar el hecho de que es un proceso rápido. Las partículas introducidas deben ser metales nobles debido a que son los que se reducen fácilmente y tienen poca tendencia a oxidarse. Inicialmente se realizaron pruebas con una sepiolita de paladio y con una mezcla de sepiolita de paladio y sepiolita de cobre. La caracterización de la sepiolita de paladio se realizó en el capítulo 3. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.2. y se puede observar que se obtiene un brillo metalizado tanto con sepiolita de paladio, como con la mezcla de esta sepiolita con una de cobre.

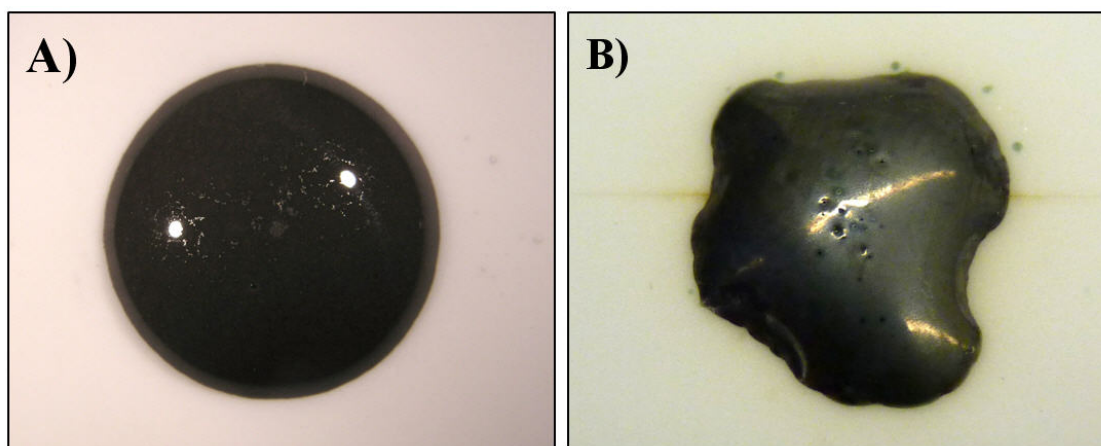


Figura 7.2. Pruebas realizadas utilizando un 15% de sepiolita de paladio en la frita (A) y una mezcla de un 15% de sepiolita de paladio y un 5% en peso de sepiolita de cobre (B).

Sin embargo, se eligió el cobre principalmente por el alto coste de la utilización de los otros metales, sin embargo el cobre tiene una mayor tendencia a oxidarse que el resto de metales nobles, y para evitar su oxidación se añadió negro de humo y sepiolita de hierro. Se han utilizado estos elementos como agentes reductores y de este modo mantener de modo parcial el estado metálico del cobre⁹.

Para obtener este efecto metalizado en el esmalte se han utilizado tres composiciones: la primera, introduciendo sepiolita de cobre con negro de humo, la segunda introduciendo sepiolita de cobre, sepiolita de hierro y negro de humo, y la tercera introduciendo una sepiolita que contiene conjuntamente hierro y cobre con negro de humo. La muestra de sepiolita de cobre contiene una concentración del 80% en peso de metal, la sepiolita de hierro tiene un 60% en peso de metal y la sepiolita de hierro y cobre tiene una concentración del 35% en peso, siendo la relación entre el cobre y el hierro de 55:45. Los porcentajes en peso vienen dados del metal respecto de la sepiolita. Esta última sepiolita utilizada contiene de forma conjunta nanopartículas de cobre, hierro y magnetita (Fe_3O_4), para sustituir a las dos sepiolitas utilizadas por separado. Esto permite obtener una mejor dispersión de las partículas en las fibras de sepiolita, consiguiendo de este modo una mejor homogeneización en la frita, y además posibilita la disminución la concentración de metal necesaria para conseguir el efecto metalizado. Las muestras de sepiolita de cobre y sepiolita de hierro se han obtenido de un trabajo anterior realizado en el grupo de investigación¹⁰.

Una ventaja que se obtiene al utilizar este material, es la posibilidad de poder añadirlo como un pigmento sin necesidad de modificar el proceso de obtención, y eliminando ciertos compuestos tóxicos usados en la industria.

7.2.1.1.- Preparación del esmalte

Se realizaron distintas concentraciones hasta llegar a la óptima, donde las composiciones finales elegidas dadas en porcentaje en peso están compuestas por: 5.4% de caolín y 4.6% de negro de humo, los valores de sepiolita que se adjuntan en la tabla 7.2 y el resto hasta completar el 100% estaría compuesto por la frita comercial.

Para la formación del esmalte se ha preparado una suspensión en agua con la frita comercial mostrada en la tabla 7.1, caolín suministrado por la empresa d'Arvor, negro de humo y sepiolita-Cu, sepiolita-Fe o sepiolita-Cu/Fe en las proporciones que se muestran en la tabla 7.2. Se ha introducido caolín para obtener el aporte de Al_2O_3 necesario para la correcta formación del esmalte, y negro de humo para evitar la oxidación del cobre metálico contenido en la sepiolita en los primeros estadios de la cocción.

% Sepiolita en esmalte	%Cu en esmalte	%Fe en esmalte
15% sepiolita-Cu	12	—
15% sepiolita-Cu	12	9,9
15% sepiolita-Fe		
35% sepiolita-Cu/Fe	6,34	5,19

Tabla 7.2 Concentración añadida de las distintas sepiolitas al esmalte con sus correspondientes concentraciones en peso de Cu y Fe

Para la preparación del esmalte se utilizó un método cerámico convencional, donde la suspensión se homogeneizó en un molino de bolas y posteriormente, se extendió sobre el sustrato cerámico mediante un aerógrafo con una boquilla que contenía una abertura de 0,18 μm . Finalmente se secó en una estufa a 90°C para eliminar el vehículo de la suspensión y se introdujo en un horno en atmósfera de aire hasta una temperatura de 1198°C en un ciclo de 45 minutos frío-frío. El ciclo frío-frío indica el tiempo que transcurre entre la entrada al horno de la pieza y el tiempo de salida cuando el esmalte se encuentra a temperatura ambiente.

El resultado final se muestra en la Figura 7.3. El esmalte obtenido utilizando únicamente una sepiolita-Cu muestra una superficie mate, lo que indica que el carbón utilizado como agente reductor no es suficiente para poder obtener el brillo requerido en el esmalte. Cuando se añade sepiolita-Cu y sepiolita-Fe por separado con carbón, se puede observar que el esmalte tiene cierto brillo metalizado pero con un aspecto moteado en la superficie indicando que no es homogéneo (Figura 7.3 B). En las Figuras 7.3 C y D, al contrario que en los esmaltes obtenidos en los casos anteriores, el aspecto de la superficie posee una mayor homogeneidad superficial utilizando una sepiolita con los dos metales, de este modo se ha eliminado el moteado observado y obteniendo un aumento en el brillo metalizado.

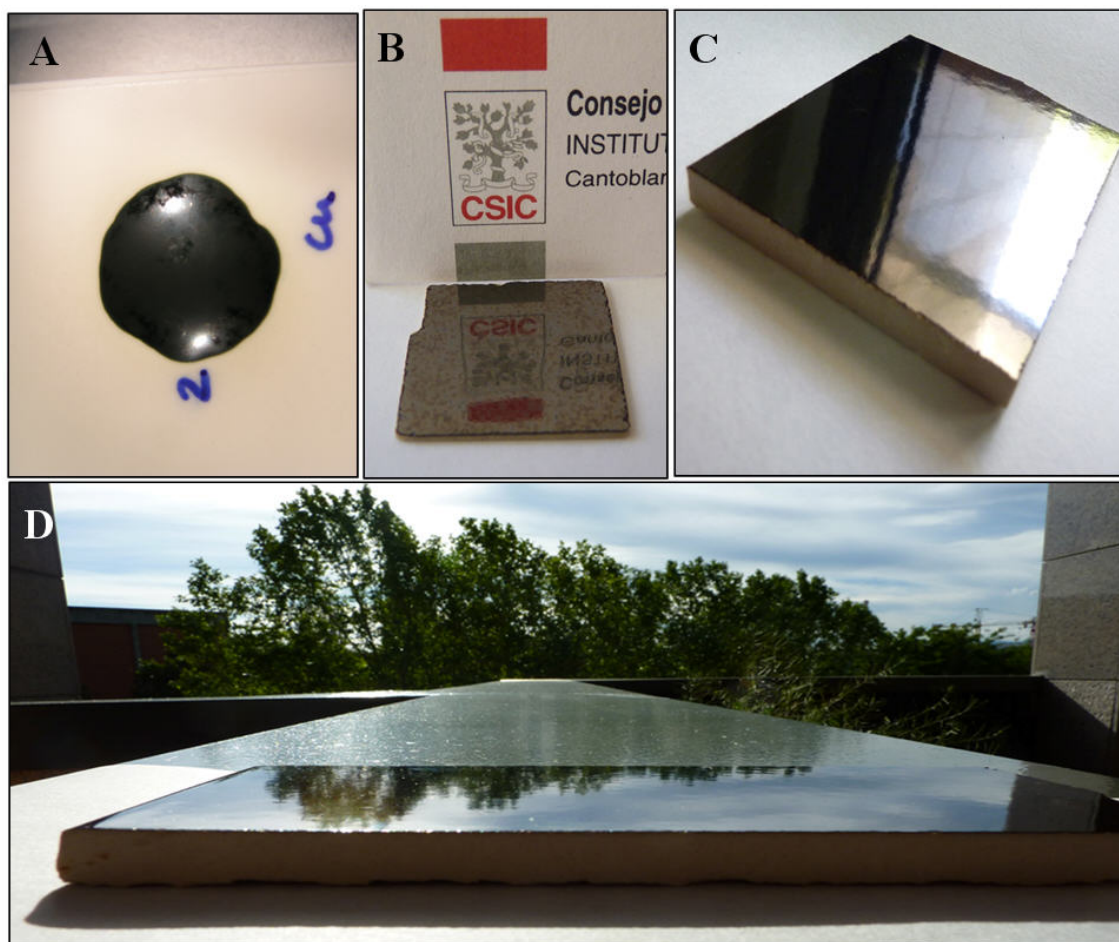


Figura 7.3. Fotografías de los esmaltes obtenidos mediante la adición a la frita de: sepiolita-Cu (A), sepiolita-Cu y sepiolita-Fe (B), y sepiolita-Cu/Fe (C) y (D)

El moteado observado en la Figura 7.3 B, podría explicarse por el tamaño y la dispersión de las partículas introducidas inicialmente en el esmalte utilizando sepiolita como matriz, y que se han estudiado mediante MET. Como se puede observar, tanto en la micrografía de la muestra de sepiolita-Cu como en la muestra sepiolita-Fe, se produce la formación de partículas de gran tamaño y una mala dispersión debido a la alta concentración de metal añadida a la sepiolita (80% en el caso del Cu y un 66% en el caso del Fe). En el caso de la muestra que contiene hierro, debido a la alta concentración de metal depositado sobre la sepiolita, se forman las estructuras características del óxido de hierro en forma de collar alrededor en este caso de las propias fibras.

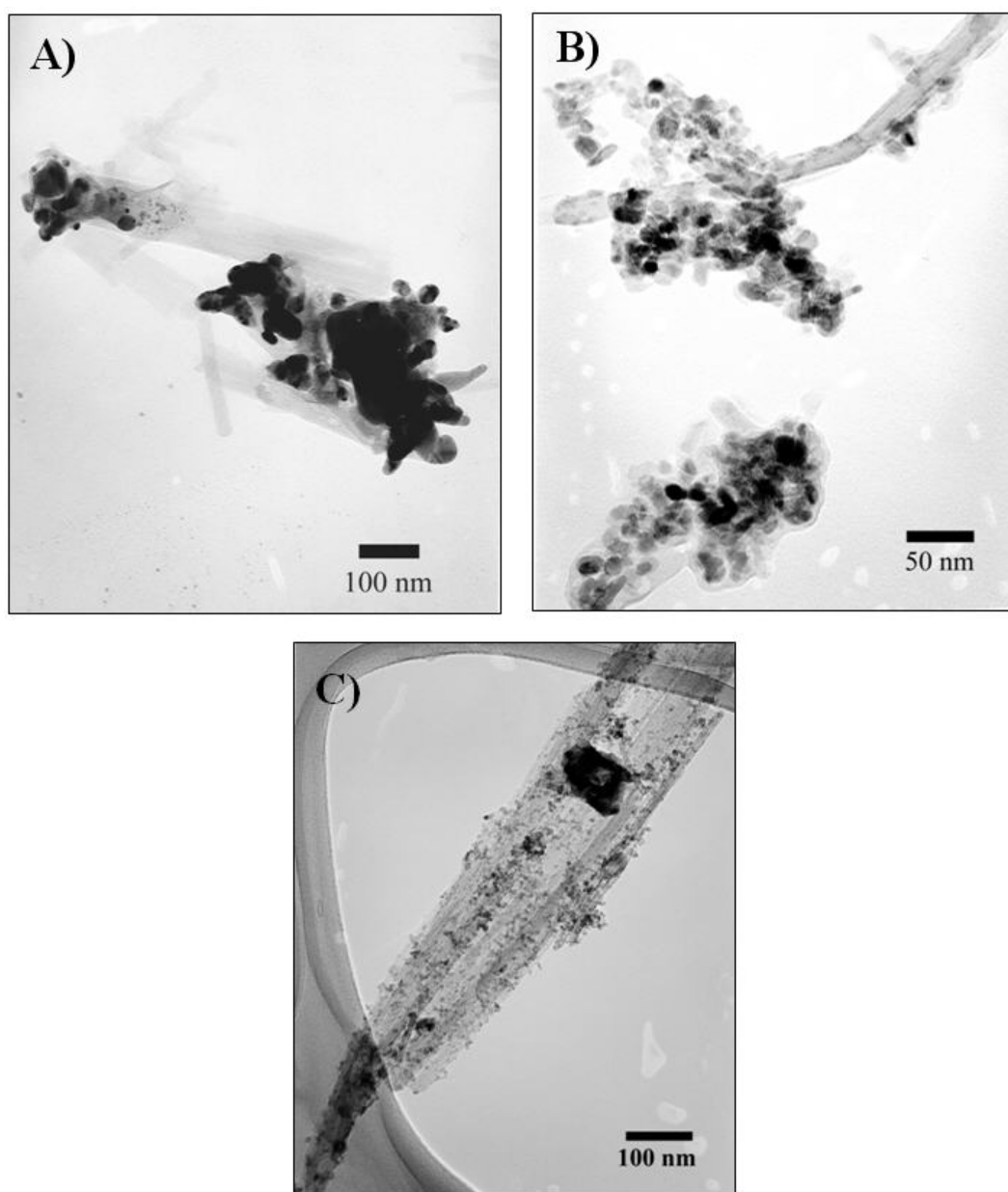


Figura 7.4. Micrografías de MET de las sepiolitas de cobre (A), de hierro (B), y de hierro-cobre utilizadas en la formación del esmalte.

En el caso de la sepiolita-Cu/Fe (Figura 7.4 C), se observa que se han formado nanopartículas de pequeño tamaño con una mejor dispersión que en las obtenidas en las Figuras 7.4 A y B. Se puede apreciar la formación de algún aglomerado que es debido a la alta concentración de metal sobre las fibras de sepiolita.

7.2.1.2. Estudio mediante difracción de rayos X

Se ha realizado difracción de rayos X de la superficie del esmalte con un barrido 2θ de 10 a 70 grados utilizando un tiempo de 12 horas de acumulación (Figura 7.5), donde se puede observar que aparece una banda característica de una fase amorfa entre 20 y 40 grados típicos de un esmalte, y los dos picos más intensos propios del CuO. Este difractograma es similar en los tres esmaltes obtenidos.

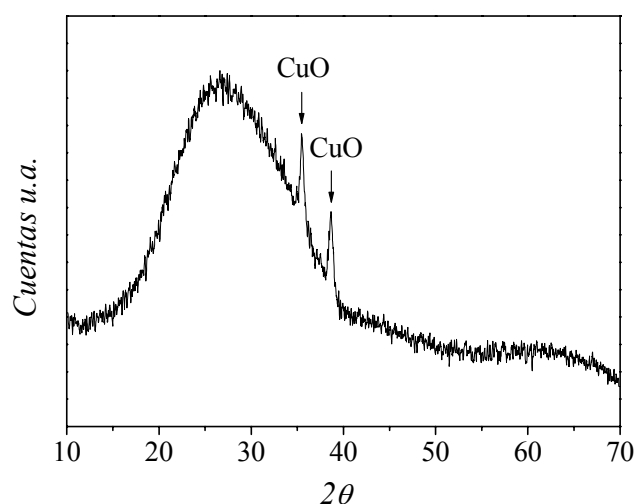


Fig. 7.5. Difracción de rayos X de la superficie del esmalte

Debido a la naturaleza vítrea del esmalte es difícil la determinación de los picos de difracción. Por ello y para comprobar la presencia de cobre metálico se realizó la difracción con un tiempo de acumulación de 14 horas con un barrido 2θ entre 40 y 48 grados en la muestra que contenía sepiolita-Cu/Fe (Figura 7.6).

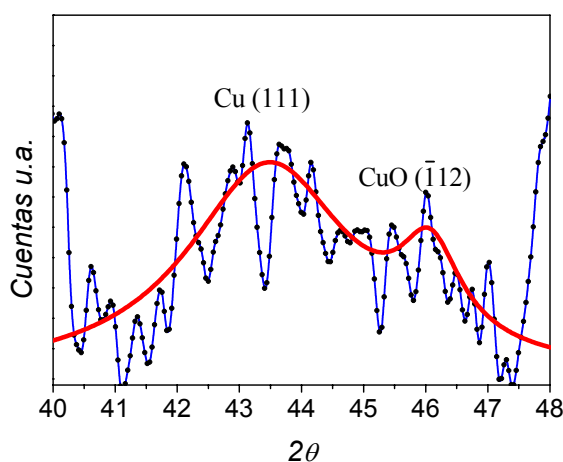


Figura 7.6. Acumulación de 14 horas entre 40 y 48 grados

De este modo se han observado dos posibles bandas que podrían asignarse al Cu^0 (111) y al CuO ($\bar{1}12$). En este difractograma no se han observado picos de difracción de ninguna de las especies del hierro.

7.2.1.3. Estudio mediante microscopia óptica

Mediante la utilización de esta técnica se ha realizado la caracterización de la superficie de los esmaltes. En los esmaltes formados tanto por sepiolita-Cu, como por sepiolita-Cu y sepiolita-Fe (Figura 7.7 A y B), se observa que ha habido una cristalización en la parte superficial del esmalte debida a la formación de CuO . Estos cristales pueden ser debidos a la aglomeración de las partículas de gran tamaño en la sepiolita-Cu introducida inicialmente en la frita tal y como se ha comentado anteriormente, y a su vez ser la causa del moteado superficial del esmalte obtenido en la Figura 7.3 B. En la Figura 7.7 C no se aprecia ninguna cristalización en la superficie del esmalte lo que indica que existe una mejor dispersión de las nanopartículas en la mezcla inicial. Esta fotografía adquirida mediante el microscopio óptico está en concordancia con la foto del esmalte de la Figura 7.3 C y D, ya que no se observa el aspecto moteado que presentaba la muestra obtenida con las dos sepiolitas añadidas por separado.

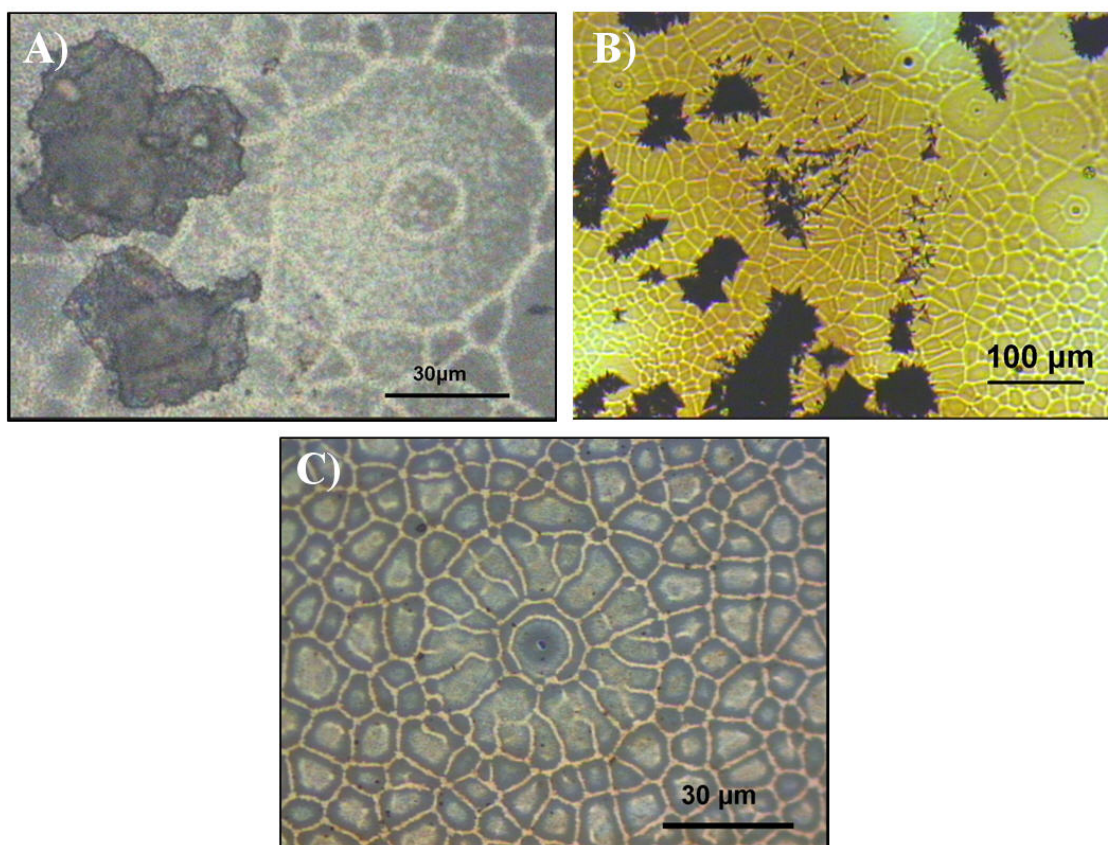


Figura 7.7. Fotografía tomada mediante un microscopio óptico de la superficie del esmalte obtenido mediante la adición a la frita de sepiolita-Cu (A), sepiolita-Cu y sepiolita-Fe (B), y sepiolita-Cu/Fe (C).

En la superficie del esmalte se observa un cierto patrón que se conforma alrededor de defectos formados por las burbujas o poros formados durante la cocción. Este patrón celular puede atribuirse a los polígonos de Thiessen o de Voronoi. Estas figuras geométricas aparecen cuando la cristalización ocurre en diferentes puntos de partida y a diferentes velocidades. Esto produce que el sustrato se divida en regiones individuales produciendo esta geometría^{11, 12}, y permite justificar este modelo circular interconectado observado mediante microscopía óptica.

Este patrón desde el punto de vista geométrico es idéntico al formado en la muestra obtenida a partir de sepiolita-Cu y sepiolita-Fe que se ha visto anteriormente en este capítulo.

A la vista de los resultados obtenidos se ha continuado el estudio del esmalte elaborado a partir de la sepiolita-Cu/Fe.

7.2.1.4. Estudio mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Mediante esta técnica, se puede obtener la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de los átomos a partir de la posición de los correspondientes picos de fotoemisión. En función de la intensidad, posición y forma de los picos, se puede determinar el estado de oxidación y la composición química de la superficie de la muestra, con una profundidad de $\sim 5 \text{ nm}^{13}$. En este caso particular, se han realizado medidas a diferentes ángulos para limitar la profundidad de detección de fotoelectrones de la cerámica y de este modo determinar el estado de oxidación del cobre en función de la profundidad del esmalte.

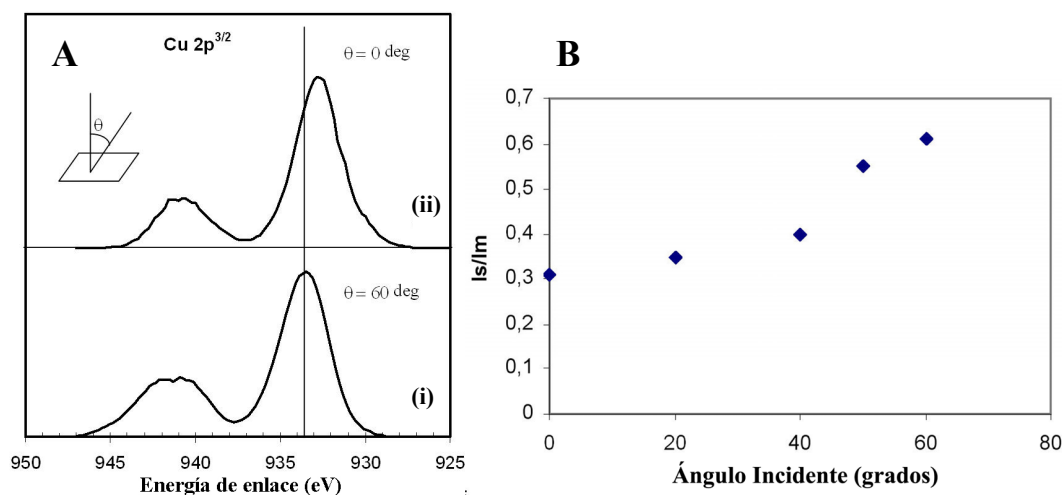


Figura 7.8. Espectro obtenido mediante XPS de la superficie del esmalte con dos ángulos incidentes, 0 y 60° (A), y la relación de intensidades entre el pico satélite y el pico principal a diferentes ángulos incidentes.

De la comparación de los espectros a distintos ángulos de la relación de las intensidades del pico principal con respecto al satélite, se ha podido determinar el estado de oxidación del cobre en la superficie del esmalte.

El espectro correspondiente a la configuración electrónica 2p, muestra picos satélite en las regiones de energía de enlace próximas a cada pico principal tal y como se muestra en la Figura 7.8 A i. Para el CuO, el espectro de XPS exhibe un pico principal centrado a 933,5 eV, con un satélite localizado a mayor energía de enlace (939-945eV). Estos satélites aparecen debido a que el fotoelectrón emitido pierde parte

de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado, siendo en este caso la transición entre el orbital 3d al 4s del cobre. Como se puede observar en la Figura 7.8 A ii, la energía de enlace para ángulo incidente 0 grados, el pico aparece a una energía de enlace menor, lo que indica que parte del cobre ha disminuido su estado de oxidación. La relación entre la intensidad del satélite (I_s), y la intensidad del pico principal Cu 2p^{3/2} (I_m) en función del ángulo incidente se recoge en la Figura 7.8 B. Los satélites son característicos de materiales que tienen una configuración electrónica d⁹ en el estado fundamental, como por ejemplo Cu²⁺. El espectro realizado a 60 grados, revela que el óxido cúprico forma parte de la superficie del esmalte, mientras que a cero grados dos fases pueden contribuir al espectro, CuO y Cu⁰, debido a que es bien conocido que Cu⁰ y Cu(I) no poseen satélites. Cu₂O tiene una configuración electrónica de 3d¹⁰ no siendo importante el efecto de transferencia de carga. En este caso el valor del parámetro Auger es similar al del Cu metálico ~1851 eV, y por este motivo asumimos la presencia de cobre metálico en la superficie del esmalte.

7.2.1.5. Estudio mediante MEB

Se ha estudiado una sección transversal de la muestra mediante MEB, para poder determinar el espesor de la lámina del esmalte y poder conocer mediante EDS, la composición a diferentes profundidades (Figura 7.9). Mediante esta técnica, se puede conocer la composición elemental de una muestra o de un pequeño área dentro de ella. En nuestro caso, se va a realizar esta técnica en dos zonas bien diferenciadas de la muestra.

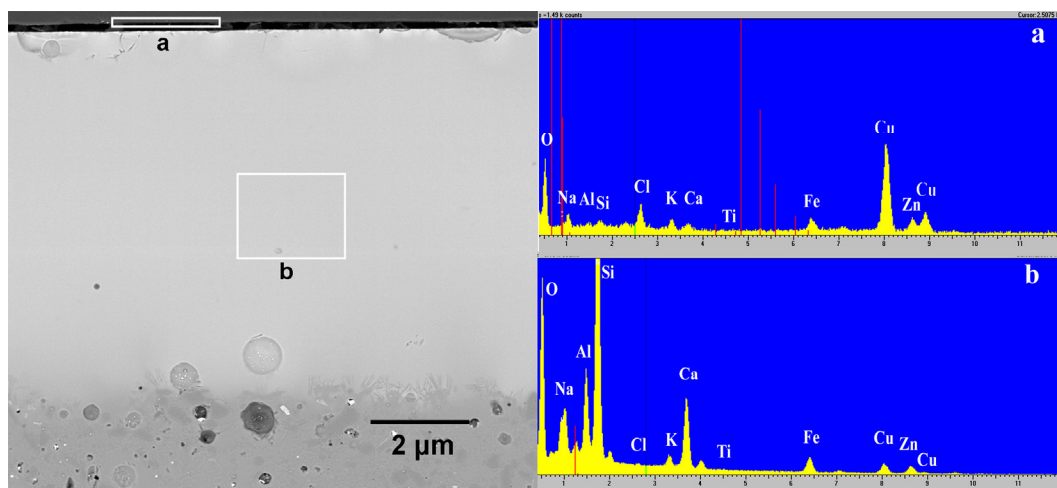


Figura 7.9. Micrografía de la sección transversal de un esmalte microscopio óptico del esmalte obtenido mediante la adición a la frita de sepiolita-Cu/Fe

En la sección (a), que corresponde a la parte más superficial del esmalte, se observa que el componente mayoritario es el cobre, y se advierte que la concentración del cobre disminuye según se va profundizando en el esmalte. En la sección (b) de la Figura 7.9, que corresponde a una situación más profunda del esmalte, se observa que aumenta la concentración de Si, Ca, y Al. Estos datos indican que gran parte del cobre que ha sido introducido en el esmalte está en la parte más superficial, cuyo espesor es inferior a 200nm.

7.2.1.6. Estudio mediante MET

Se ha realizado una caracterización de la capa superficial del esmalte mediante MET, utilizando dos métodos de preparación. En el primero se efectuó la molienda de una lámina delgada de la superficie del esmalte y se procedió a la preparación de la muestra como polvo. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 7.10 A), donde se observan tanto partículas de CuO como de Cu⁰ recubiertas por la fase vítrea del esmalte. En la parte superior izquierda de la micrografía se muestra la difracción de electrones de la imagen situada abajo a la izquierda, y donde se puede apreciar la indexación de las reflexiones (111) del cobre metálico. Este resultado está de acuerdo con los espectros obtenidos mediante XPS, lo que indica que hay una fracción de cobre que ha permanecido en estado elemental sin sufrir oxidación, mientras que el resto se ha oxidado a CuO.

El segundo método de preparación realizado consistió en pegar dos superficies de esmalte entre sí, y adelgazarlas hasta la formación de la playa tal y como se comentó en el capítulo 2. El resultado final obtenido es una playa localizada en la parte de unión de las dos superficies donde se puede observar la zona más superficial de la parte transversal del esmalte. En la Figura 7.10 B se observa la fase rica en cobre localizada en la superficie del esmalte con un espesor entre 100 y 150 nm que está totalmente de acuerdo con el estudio realizado mediante MEB y EDS de la sección transversal del esmalte.

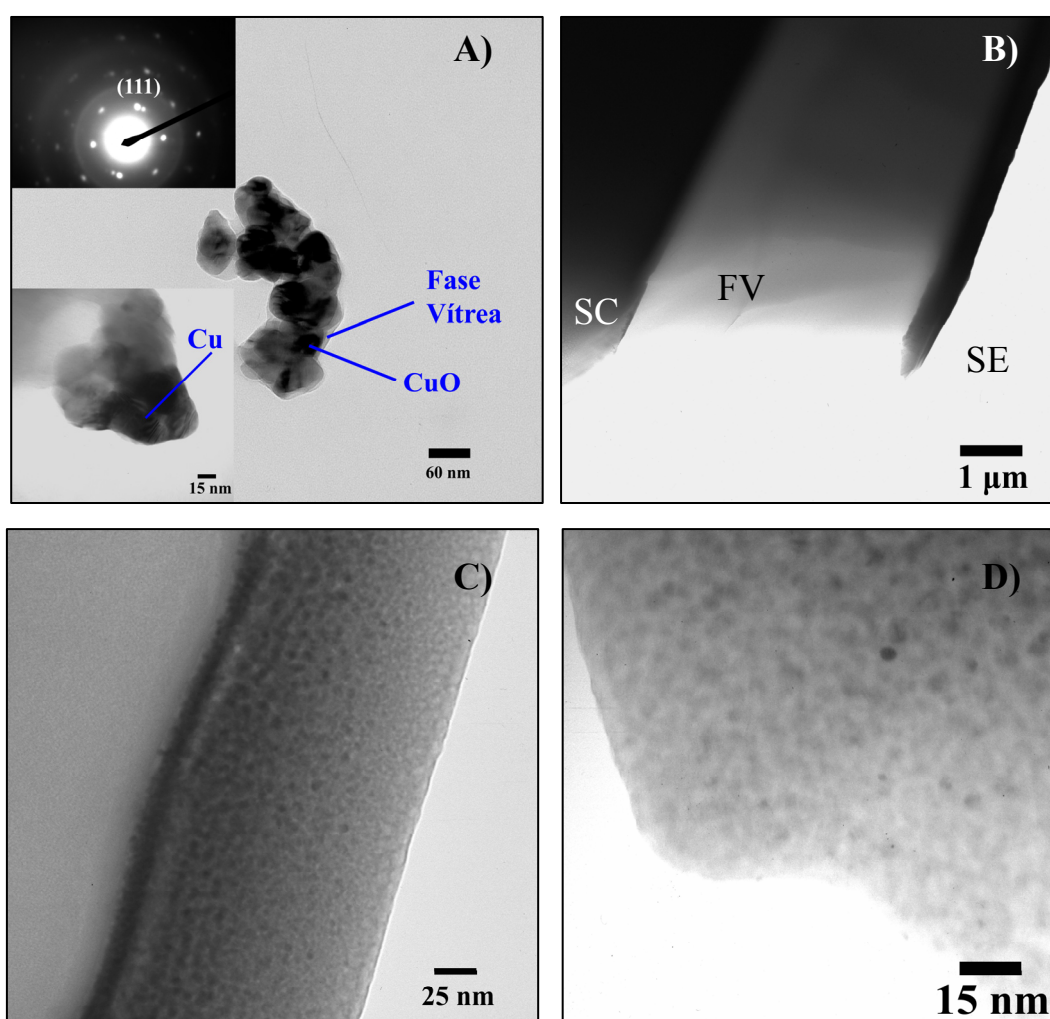


Figura 7.10. Microscopía Electrónica de Transmisión de la superficie del esmalte, moliendo una capa delgada (A), y haciendo una playa de una sección transversal (B) siendo SC el sustrato cerámico, FV fase vítrea y SE superficie del esmalte. Las micrografías (C) y (D) corresponden a la SE a distintas magnificaciones.

En las Figura 7.10 C y D se muestran unas micrografías de la superficie del esmalte a mayor magnificación y se puede apreciar un gradiente de concentración de las partículas desde la superficie hasta la parte inferior de la capa superior del esmalte. Algunas de estas partículas han sido identificadas como Cu^0 , aunque la mayoría de ellas son CuO .

7.2.1.7. Propiedades ópticas de la superficie del esmalte

Con el fin de obtener un patrón cuantitativo del brillo de la superficie del esmalte, se utilizaron medidas de reflectancia y elipsometría ópticas. La reflectancia difusa es una técnica que integra la luz que se desvía en un amplio rango de direcciones y se simula a lo que percibe el ojo, y se midió directamente sobre la superficie del esmalte desde 900 a 300 nm, observándose que la reflexión es casi constante en todo el rango visible (400-800 nm) proporcionando de este modo un efecto de brillo metálico (Figura 7.11).

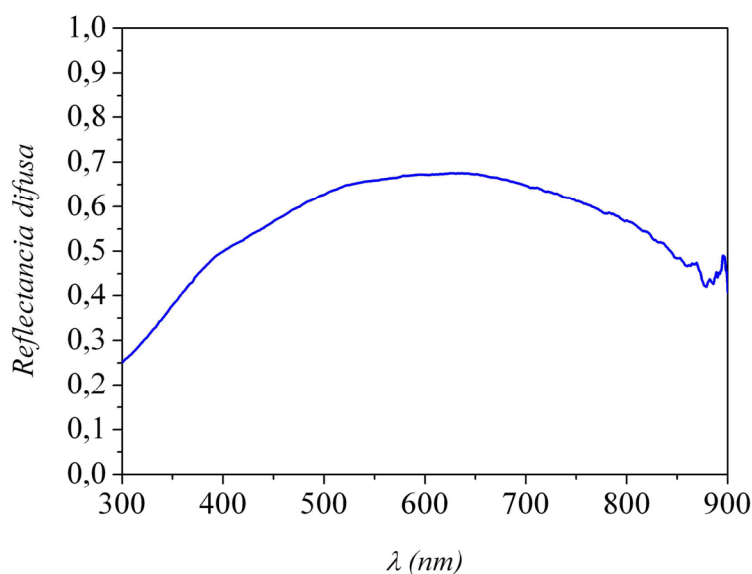


Figura 7.11. Espectro de reflectancia difusa de la superficie del esmalte

La elipsometría y la reflectometría en muestras sólidas necesitan superficies muy lisas, y aunque los esmaltes exhiben un aspecto brillante presentan una moderada rugosidad que ha sido medida mediante un perfilómetro, dando un valor de r_a de 0.119

μm . En este sentido hay que distinguir dos tipos de rugosidad, una nanométrica, y otra micrométrica (Figura 7.12).

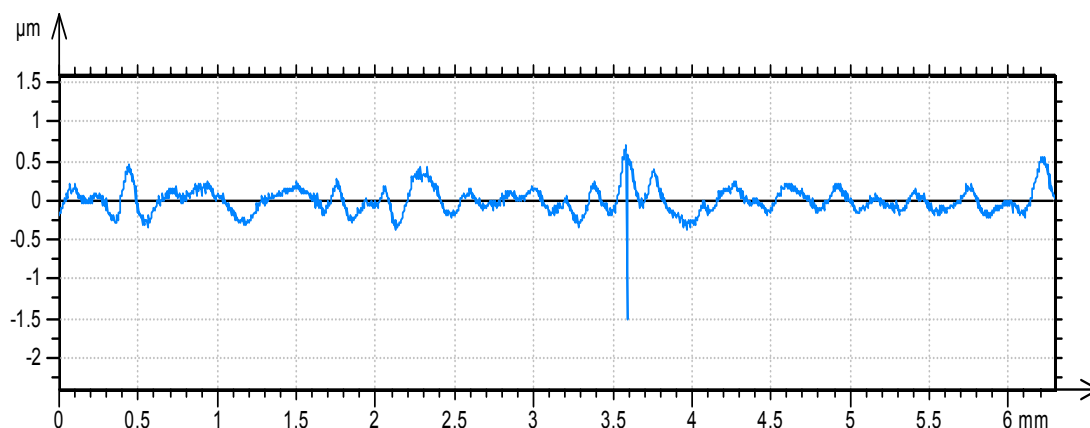


Figura 7.12. Perfil de la superficie del esmalte obtenido mediante un perfilómetro.

Dado que la micrométrica tiene una longitud de correlación mayor que $10\ \mu\text{m}$, ($> \lambda$), ésta no contribuye de forma importante en despolarizar la luz reflejada. Se ha desarrollado un modelo teórico a partir del ajuste de los datos experimentales^{14, 15}, y en este caso la superficie del esmalte se ha modelizado utilizando un sistema multicapa teniendo en cuenta la microestructura observada por MET, y suponiendo un sustrato de sílice (Fig. 7.13 A).

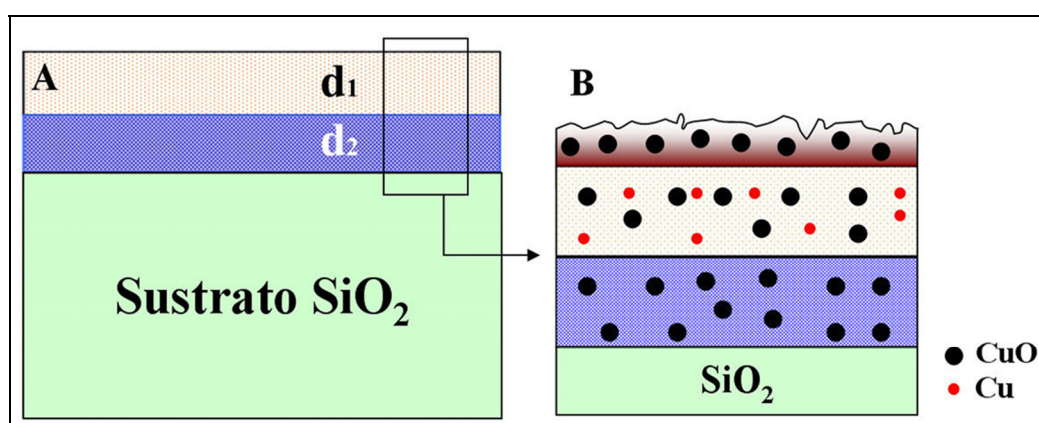


Figura 7.13. Modelo utilizado en el análisis elipsométrico (A), detalle de la composición de las capas incluyendo la capa superficial de rugosidad (B).

Para obtener los valores se ha realizado una estimación de los diferentes índices de refracción de los compuestos y el espesor de la capa que los contiene. Los índices de refracción de estas capas se han calculado por la aproximación del medio efectivo de Bruggemann¹⁶ introduciendo una fina capa en la parte más externa simulando la rugosidad superficial. Los parámetros obtenidos en el ajuste son los siguientes: 1) en la parte superficial d_1 tiene un espesor de 17,8 nm con la siguiente composición expresada en fracción en volumen, $f_{\text{SiO}_2}=0,70$, $f_{\text{CuO}}=0,19$ y $f_{\text{Cu}}=0,11$; y 2) la segunda capa d_2 con un espesor de 33,7 nm está mayoritariamente compuesta por CuO $f_{\text{CuO}}=0,86$ (Figura 7.13 B). Los resultados del ajuste esta de acuerdo con los resultados observados mediante XPS, difracción de rayos X y mediante MET y que muestran una fracción de cobre metálico.

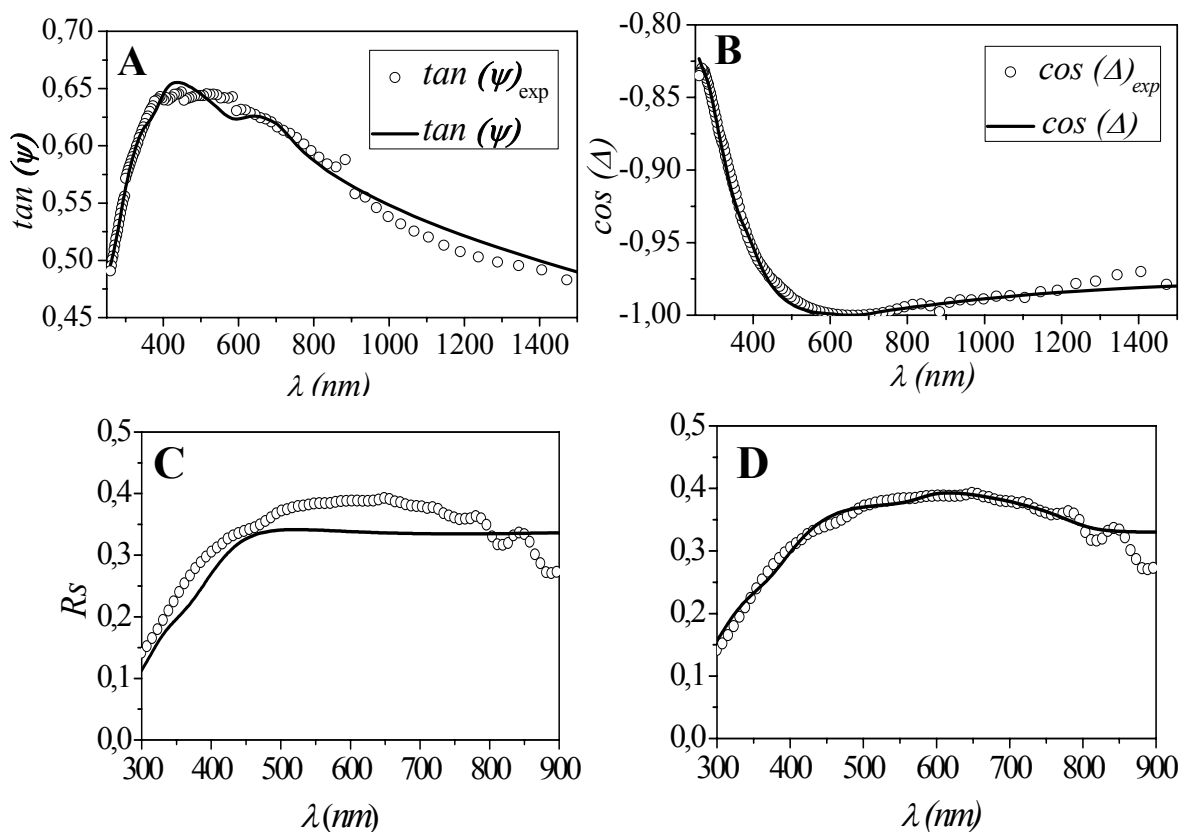


Figura 7.14. Análisis elipsométrico de la muestra metalizada. Datos experimentales (puntos) y ajuste (línea continua) de la $\tan \Psi$ a 45 grados (A), Datos experimentales (puntos) y ajuste (línea continua) de la $\cos \Delta$ a 45 grados (B), datos experimentales (puntos) y ajuste (línea continua) de la polarización perpendicular de la reflectancia a 45°, sin considerar la presencia de cobre (C) y datos experimentales (puntos) y ajuste (línea continua) de la polarización perpendicular de la reflectancia a 45°, considerando la presencia de cobre (D).

De estos datos se puede deducir que el efecto metálico es una consecuencia directa del espectro de reflectancia observado en el rango del visible. Como se observa en la Figura 7.14 C cuando no se tiene en cuenta la cantidad de cobre metálico el espectro está ligeramente desplazado al azul, sin embargo suponiendo la existencia de cobre metálico se consigue ajustar perfectamente tal y como se muestra en la Figura 7.14 D. En este sentido, el pequeño contenido de nanopartículas de Cu^0 se ha visto que es imprescindible para compensar el color azul dado por la contribución de las nanopartículas de CuO en la región del visible del espectro.

7.2.1.8. Mecanismo de formación del esmalte

A partir de los resultados obtenidos mediante la utilización de las distintas técnicas, se puede establecer el mecanismo de formación de la capa más superficial rica en cobre responsable del efecto metálico del esmalte cerámico. Cuando la temperatura es menor de la de fusión de la fase vítrea, que es sobre 680°C (Figura 7.15 A), las nanopartículas de cobre están preservadas de la oxidación debido tanto a la protección que le otorga la sepiolita¹⁷, como al negro de humo añadido a la frita.

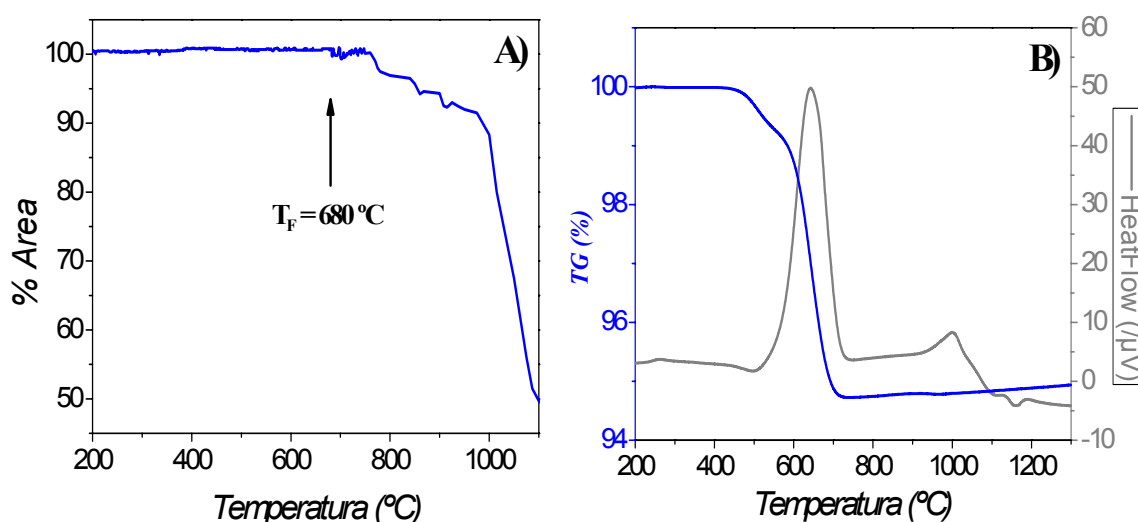
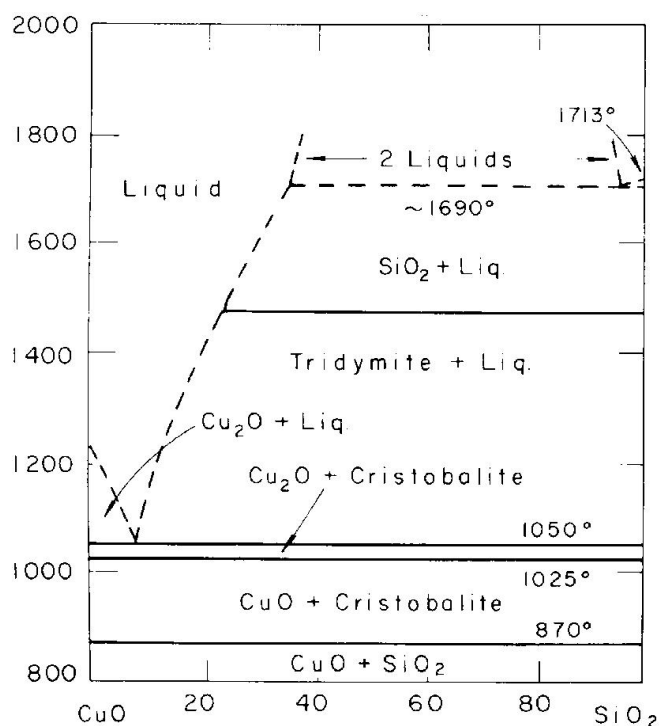


Figura 7.15. Microscopia de calefacción donde se representa la variación del porcentaje de área en función de la temperatura de la mezcla de la frita con el resto de componentes (A). TG y DSC de la frita utilizada mezclada con negro de humo (B).

Cuando la temperatura es superior a esta, las fibras de sepiolita ricas en cobre comienzan a disolverse en la ya formada matriz vítrea, generando un aumento de viscosidad local con respecto a la viscosidad de la matriz. Sin embargo estas nanopartículas presentes inicialmente en la sepiolita, no coalescen durante el proceso de cocción gracias a la alta viscosidad del medio. Cuando la temperatura supera los 1080°C, que es la temperatura de fusión del cobre, estas nanopartículas de cobre funden aumentando de forma notable su energía superficial ($1350\text{-}1400\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)¹⁸. En este punto el sistema evoluciona hacia un proceso de “*dewetting*” para disminuir la energía, después del cual las nanopartículas de cobre migran a la superficie del esmalte^{19, 20}. (En general, “*dewetting*” describe la ruptura de una fina película líquida sobre el sustrato (ya sea un mismo líquido o un sólido) y la formación de gotas). Adicionalmente para este rango de temperaturas, se produce un descenso pronunciado de la viscosidad de la fase vítrea (Figura 7.15 A), lo que ayuda en la difusión de las nanopartículas de cobre a la parte más superficial. Una vez que estas nanopartículas han migrado cerca de la superficie del esmalte, parte del oxígeno presente en la atmósfera del horno que está parcialmente disuelto en la fase vítrea se consume por las distintas fases de hierro metálico inicialmente presente en la sepiolita mediante una reacción redox $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de las nanopartículas de hierro o de magnetita situadas en las proximidades de las nanopartículas de cobre fundidas, y otra fracción del oxígeno puede oxidar parcialmente al cobre. Una vez que el hierro ha sido oxidado a Fe^{3+} se disuelve en la fase vítrea ya que no se han encontrado evidencias de la presencia de Fe_2O_3 mediante MEB, MET ni XRD.

Figura 7.16. Diagrama de fases del sistema CuO-SiO₂

De acuerdo con el diagrama de fases SiO₂-CuO mostrado en la Figura 7.16²¹, se puede observar que pueden precipitar las nanopartículas de CuO por debajo de la temperatura de 1025°C. Esta precipitación normalmente ocurre en la superficie de los defectos preexistentes como en el caso de las burbujas, las cuales tienden a subir hacia la superficie del esmalte. Una vez que las nanopartículas de Cu y de CuO llegan a la superficie para reducir su energía superficial, se forma la estructura celular observada. Entonces la fase vítrea rica en sílice que está presente alrededor de las nanopartículas de Cu, protege a estas partículas de la coalescencia y de una posterior oxidación.

Debido a la naturaleza nanoestructurada del esmalte y al gradiente de concentración ya comentado anteriormente, estos esmaltes obtenidos poseen además una propiedad hidrofóbica que facilita la eliminación de las gotas de agua situadas en su superficie. El ángulo de contacto para un esmalte convencional es de 35 grados, mientras que en el esmalte que se ha obtenido, el ángulo es de 95 grados tal y como se muestra en la Figura 7.17. El esmalte convencional debido al pequeño ángulo de mojado retiene el agua encima de la superficie, mientras que el esmalte que se ha obtenido con la estructura no lo hace. Este esmalte al no retener las gotas de agua, no

permite que se depositen en su superficie el polvo y la suciedad que están en suspensión en el agua al secarse, dando lugar por lo tanto, a un esmalte cerámico autolimpiable.

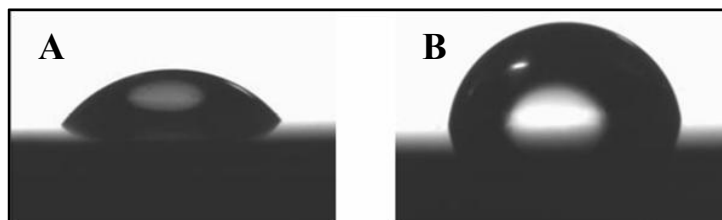


Figura 7.17. Ángulo de mojado de dos esmaltes: esmalte convencional (A), y esmalte obtenido utilizando sepiolita-Cu/Fe

A la vista de los resultados obtenidos y de su interés en el sector cerámico, se patentó el proceso de obtención de estos esmaltes. Actualmente, la patente se encuentra en explotación y los esmaltes obtenidos han sido galardonados con el premio internacional más importante en el campo de la cerámica, el premio “Alfa de oro” en la feria internacional de cerámica CEVISAMA en el año 2009 (Figura 7.18).

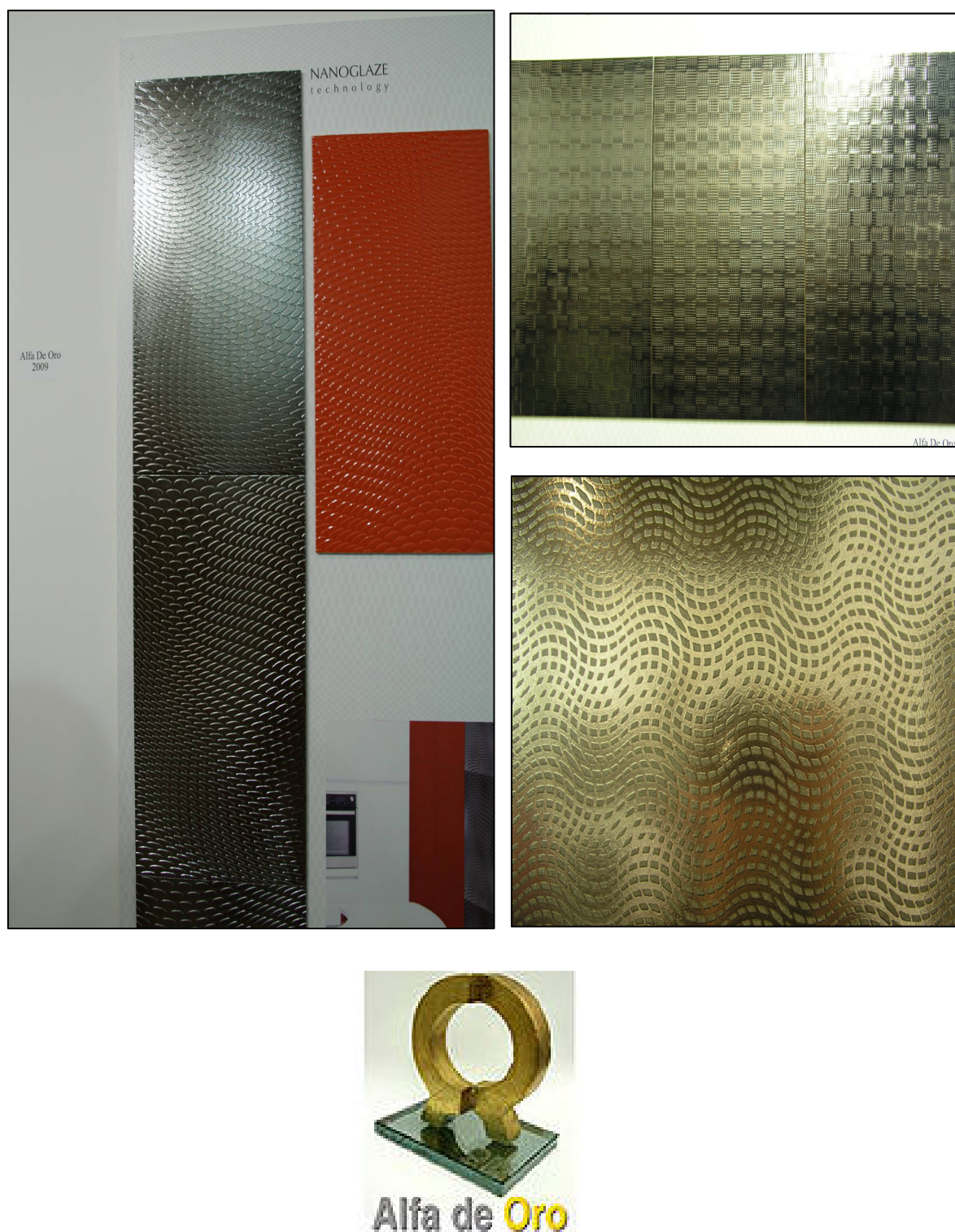


Figura 7.18. Esmalte galardonado con el premio “Alfa de oro” en la feria internacional de cerámica CEVISAMA 2009

7.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES EN ESMALTES

La industria cerámica intenta mejorar determinadas propiedades de sus esmaltes como puede ser aumentar la resistencia al desgaste y la opacidad entre otras. Para ello, en algunos estudios han incorporado mullita, corindón, rutilo, circón y circonita a las fritas utilizadas en la formación de esmaltes cerámicos²²⁻²⁴. El problema fundamental en la incorporación de este tipo de compuestos, es la aglomeración de las nanopartículas que genera una merma de su rendimiento y su alto coste.

En el caso particular de los pavimentos cerámicos, se suele utilizar circón como aditivo. Este material, puede añadirse directamente en la etapa de homogeneización durante el proceso de preparación de la frita o formarse “*in situ*” al adicionar directamente circonita en la frita²⁵. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, para obtener una mejora de las propiedades en esmaltes, se decidió incorporar partículas nanométricas oxídicas de ZrO_2 . Para mejorar sus propiedades, se ha elegido la introducción de circonita debido a que esta forma circón en el esmalte cerámico que tiene un coeficiente de expansión térmica menor que el de la frita comercial, una alta dureza, así como una alta resistencia a la abrasión para mejorar sus propiedades²³. De este modo se va a medir la influencia de la incorporación de circón a un esmalte cerámico formado *in situ*, en la dureza Vickers, en la tenacidad, en la resistencia al desgaste y la opacificación. Se ha realizado un estudio completo de las muestras de sepiolita- ZrO_2 y se ha elegido la que mejores resultados ha obtenido, sepiolita- ZrO_2 con un 49,1% en circonita. Esta composición se ha comparado con la frita cristalina comercial inicial y una frita con un 10,95% en peso de circón, que es la cantidad equivalente al circón formado por la sepiolita- ZrO_2 . Este aditivo se usa habitualmente en la industria cerámica, para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste y de opacidad del esmalte. Este circón utilizado como referencia ha sido suministrado por la empresa Colorobbia y proviene de arenas de circón, las cuales sufren un proceso de molienda hasta un tamaño $d_{50} = 5\mu\text{m}$, obteniéndose de este modo partículas de menor tamaño pero con una forma irregular.

7.3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El ensayo se realizó sobre pastillas prensadas utilizando una prensa uniaxial de una frita cristalina comercial (cuya composición viene dada en la tabla 7.1 del principio

del capítulo) con sepiolita, sepiolita-ZrO₂ con distintas concentraciones (20,3; 35 y 49,1% en peso) tal y como se ha visto en el capítulo 3 y con circón micrométrico comercial empleado como referencia. Estas pastillas fueron calcinadas a una temperatura de 1220°C (temperatura de fusión de la frita de ~1100°C) durante 5 minutos para obtener el esmalte fundido.

7.3.1.1. Difracción de rayos X

Para corroborar la formación de circón, se han realizado medidas de difracción de rayos X tanto de la frita comercial, como de la frita con un 15% de sepiolita y de la mezcla de la frita con el 15% de la muestra de sepZrO₂ tratadas a 1220°C durante 5 minutos (Figura 7.19).

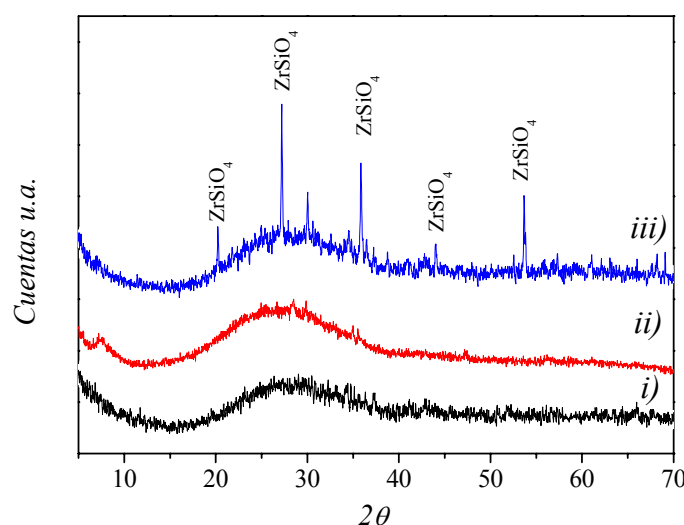


Figura 7.19. Difractograma de Rayos X de la frita comercial (i), 85% de frita comercial y un 15% de sepiolita (ii) y de la muestra de 85% de frita comercial y un 15% de SepZrO₂ 15/100 cal 900°C tratada a 1220°C 5 minutos (iii).

Tanto la Figura 7.19 i como la 7.19 ii se observan difractogramas correspondientes a estructuras amorfas con un máximo característico entre $2\theta = 20$ y 35° y con ausencia de picos de difracción. En la Figura 7.19 iii, se observan los picos característicos del circón y el pico más intenso de la wollastonita ($2\theta \approx 30^\circ$) sobre el

fondo de la muestra de frita. Esto hace patente, aparte del análisis químico (tabla 7.1), la ausencia de circona en la muestra de frita comercial de partida.

7.3.1.2. Microscopia de calefacción

La incorporación de SiO_2 en la frita por parte de la sepiolita puede suponer un aumento de la temperatura de fusión. Para comprobar este efecto, se realizó una serie de medidas de microscopia de calefacción. En la Figura 7.20 se muestra la temperatura de formación de semiesfera de tres composiciones: 1113°C para la frita inicial, 1155°C para la frita con un 15% de sepiolita y 1137°C para la muestra con la frita y un 15% de sepiolita- ZrO_2 C. Este hecho confirma que la temperatura de fusión aumenta al incrementarse el contenido de sílice.

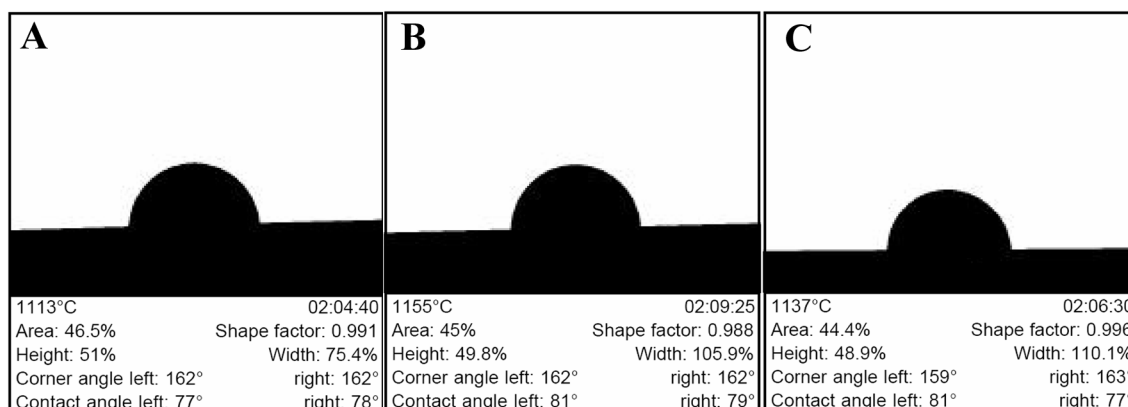


Figura 7.20. Microscopia de calefacción con la temperatura de formación de la semiesfera: (A) Frita comercial, (B) Frita comercial con un 15% de sepiolita y (C) Frita comercial con un 15% de sepiolita- ZrO_2 que se transforma en el equivalente de 10.95% de circón.

7.3.1.3. Estudio microestructural mediante MEB

Mediante el uso de esta técnica se realizó el estudio de la microestructura de las diferentes muestras. En las Figuras 7.21 A y B se muestran las micrografías de la frita comercial y la frita comercial con un 15 % de sepiolita. En ambos casos se muestra una superficie de fractura y se puede observar que en las dos micrografías aparecen zonas de

un color algo más claro que indicaría que la composición del esmalte no es homogéneo. Las Figuras 7.21 C y D muestran la superficie de los esmaltes después de sufrir un ataque ácido con HF para eliminar la parte más superficial y dejar al descubierto las partículas que contiene. En la micrografía de la muestra que contiene el circón micronizado comercial (Figura 7.21 C), se observa que no hay una buena dispersión y que la morfología de las partículas es pseudoesférica con una distribución de tamaño de partícula heterogéneo, que va desde menos de 1 μm hasta 10 μm . Esto puede ser debido a que este material utilizado proviene de arenas de circón, las cuales sufren un proceso de molienda hasta un tamaño de $d_{50} = 5 \mu\text{m}$. Dada la mayor temperatura de fusión del material, los granos no sufren modificación manteniendo la misma morfología del polvo inicial.

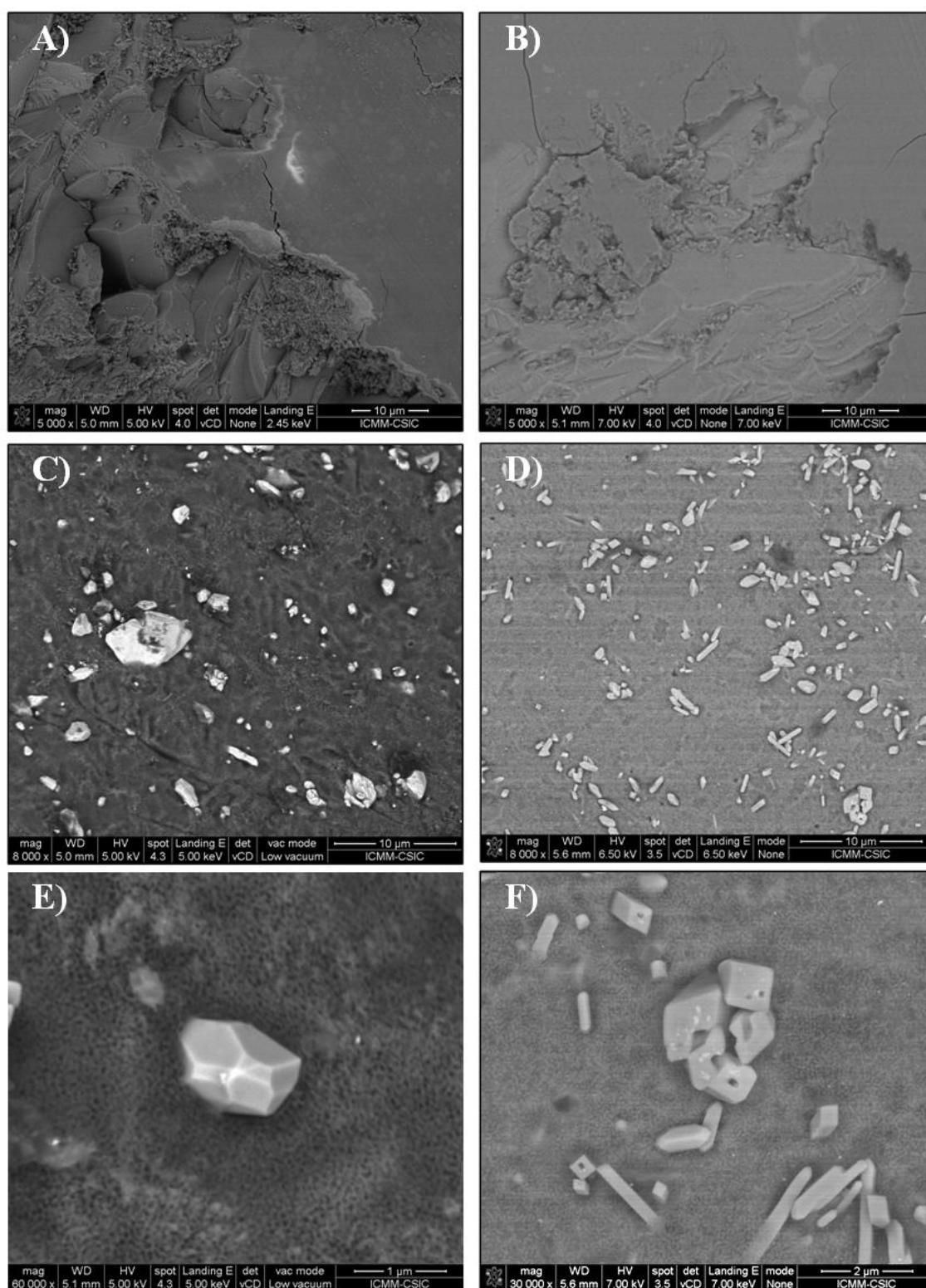


Figura 7.21 Microscopía electrónica de barrido de: Frita comercial (A), Frita comercial con un 15% de sepiolita (B), Frita comercial con un 10.95% de circon micrométrico comercial (C), Frita comercial con un 15% de sepiolita- ZrO_2 que se transforma en el equivalente de 10.95% de circon micrométrico comercial (E) y detalle de cristales aciculares de circon formados a partir de la sepiolita- ZrO_2 (F).

Cuando se introduce sepiolita con un 49.1% en peso de circonita en la fritada comercial, las partículas de circonita formado durante la cocción del esmalte dan lugar a monocristales de morfología acicular, que crecen a partir de las fibras de sepiolita con nanopartículas de circonita originales y con unas dimensiones de 1-2 μm de longitud y 200-300 nm de espesor. Esta morfología es producto de la reacción “in situ” de las nanopartículas de circonita contenidas en la sepiolita con la sílice del medio. Las partículas de circonita formadas a partir de la muestra de sepiolita-ZrO₂ son más pequeñas y con una distribución más homogénea que las introducidas en la fritada a partir del circonita comercial.

A la vista de las micrografías obtenidas mediante MEB, la microestructura de los esmaltes obtenidos se puede explicar mediante el esquema que se muestra en la Figura 7.22. La sepiolita funde y se incorpora a la composición del vidrio tal y como se muestra en la Figura 7.22 A. Sin embargo, las nanopartículas de circonita que contiene la sepiolita (Figura 7.22 B), reaccionan con ésta formando circonita acicular ya que mantiene la estructura inicial de la sepiolita. Al incorporar directamente circonita, la morfología de las partículas es irregular y únicamente crecen debido al tratamiento térmico (Figura 7.22 C).

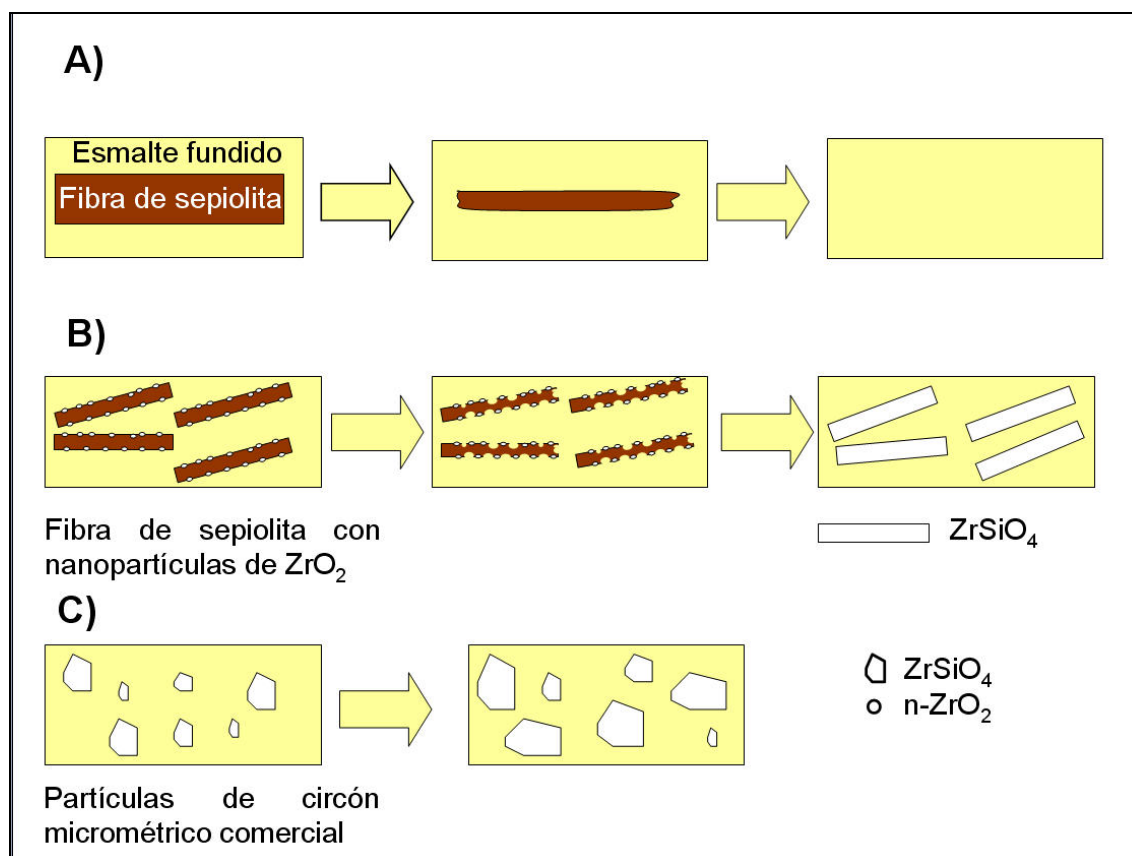


Figura 7.22. Esquema de la incorporación de sepiolita (A), sepiolita con nanopartículas de circonita (B) y circón micrométrico comercial (C) en un esmalte cerámico.

7.3.2. DUREZA VICKERS

Para determinar las propiedades de los esmaltes obtenidos, se ha medido la dureza Vickers de la frita comercial, la muestra de frita con un 15% de sepiolita- ZrO_2 con un 49,1% en circonita (lo que equivale a un 10,95% de circón), y de la frita con el 10,95% de circón micrométrico comercial utilizando una carga de $\sim 2\text{N}$ (0,2 Kg) y un tiempo de indentación de 10 segundos.

En la Figura 7.23 se muestran los valores de dureza de las muestras mencionadas anteriormente. Se puede observar que la incorporación de partículas de circón produce un aumento en la dureza de la frita comercial. Sin embargo la muestra que ha incorporado circón comercial tiene un mayor error debido a que la homogeneización de sus partículas es mala, lo que se refleja en una mayor dispersión de los datos obtenidos. Este aumento de dureza es lógico teniendo en cuenta que, según la regla de las mezclas,

al introducir una especie con mayor dureza dentro de una matriz con una dureza inferior, aumenta la dureza del conjunto.

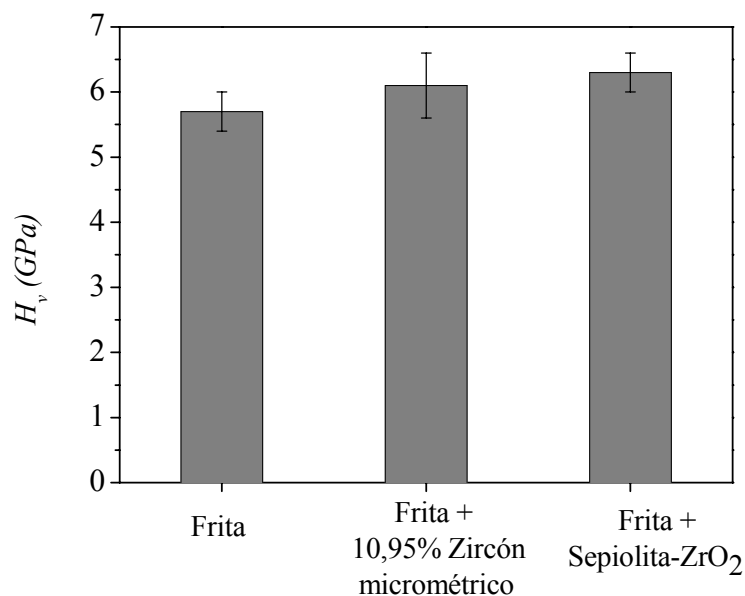


Figura 7.23. Dureza Vickers de la frita comercial y de las muestras que contienen un 10,95% de circon a partir de circon micrométrico comercial y a partir de sepiolita-ZrO₂ que contiene un 49,1% en peso de ZrO₂.

7.3.3 TENACIDAD

Se ha medido la tenacidad de la frita comercial, la muestra de frita con un 15% de sepiolita-ZrO₂ con un 49,1% en circona, y de la frita con el 10,95% de circon micrométrico comercial por medio de indentaciones Vickers. En este caso la carga aplicada en las indentaciones deben ser superiores para formar grietas a partir de cada uno de los vértices de la huella de indentación y no producir desconchamiento. El ensayo se realizó con una carga de 4,9N (0,5 Kg) durante 10 segundos. Para la realización del cálculo se utilizó para la frita comercial un modulo elástico de 85 Gpa²⁶ obtenido de la literatura, y para las muestras que contienen circon se ha estimado el valor por la regla de las mezclas, tomando el módulo elástico del circon 194 Gpa²⁷.

En la Figura 7.24, se puede apreciar que la tenacidad aumenta al introducir circon en el esmalte, ya sea añadido directamente utilizando circon comercial o al formarlo “in situ” en el esmalte. Sin embargo al formar el circon directamente durante

el proceso de cocción del esmalte, se obtiene un mayor valor de tenacidad y con menos error que al introducir circón comercial, ya que esta última muestra era más heterogénea al igual que pasaba en la medida de la dureza Vickers.

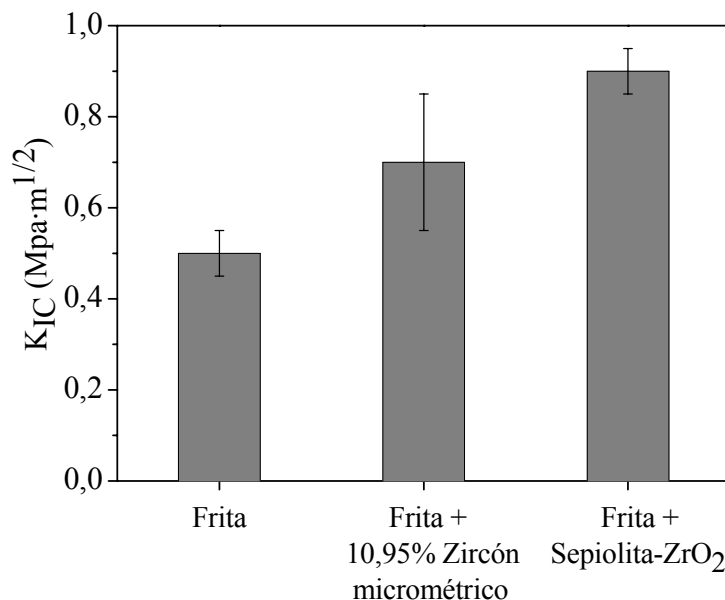


Figura 7.24. Tenacidad de la frita comercial y de las muestras que contienen un 10,95% de circon a partir de circón micrométrico comercial y a partir de sepiolita-ZrO₂.

7.3.4 MEJORA DE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS EN ESMALTES

En este apartado se va a tratar la mejora de las propiedades tribológicas en la superficie de los esmaltes, y para ello, se ha incorporado sepiolita, sepiolita con circon, y sepiolita con circón micrométrico a una frita comercial para formar un esmalte cerámico. Se han realizado ensayos de desgaste operando con un tribómetro en modo “pin-on-disk” utilizando distintas composiciones para evaluar la pérdida de material. Para poder comparar el efecto causado por la incorporación de las nanopartículas de circon en sepiolita se ha comparado con muestras de esmalte que contenía el mismo porcentaje en peso de sepiolita, y para poder comparar el efecto de la concentración de nanopartículas dentro de las fibras de sepiolita, se han utilizado muestras con distintas concentraciones en peso de circon nanométrica en sepiolita.

7.3.4.1. Aumento de la concentración de sepiolita

Para estudiar como influía la incorporación de sepiolita a la frita en la velocidad de desgaste del esmalte, se añadieron distintas concentraciones de sepiolita y de sepiolita con una concentración fija de nanopartículas de circonita de un 20,3% en peso respecto a la sepiolita. Las concentraciones elegidas fueron 3, 7 y 15% en peso de las distintas sepiolitas. El ensayo de desgaste se realizó mediante un tribómetro tal y como se comentó en el capítulo 2. El volumen eliminado en el ensayo de estas muestras se recoge en la tabla 7.4. El porcentaje de circonita formado va aumentando según se incrementa la concentración añadida de sepiolita que contiene circonita. El volumen eliminado durante el ensayo.

Muestra	% ZrSiO_4 en el esmalte	Δ volumen (mm^3)
Frita	—	0,397
Frita + 3% Sep	—	0,294
Frita + 7% Sep	—	0,222
Frita + 15% Sep	—	0,259
Frita + 3% Sep ZrO_2 (20,3% ZrO_2)	0,78	0,372
Frita + 7% Sep ZrO_2 (20,3% ZrO_2)	1,83	0,304
Frita + 15% Sep ZrO_2 (20,3% ZrO_2)	3,93	0,210

Tabla 7.4. Valores de la concentración de circonita en el esmalte y la pérdida de volumen al aumentar el porcentaje en peso de sepiolita y sepiolita con una carga fija de nanopartículas

Inicialmente se va a estudiar la velocidad de desgaste del esmalte al aumentar la concentración de sepiolita en la frita (Figura 7.25).

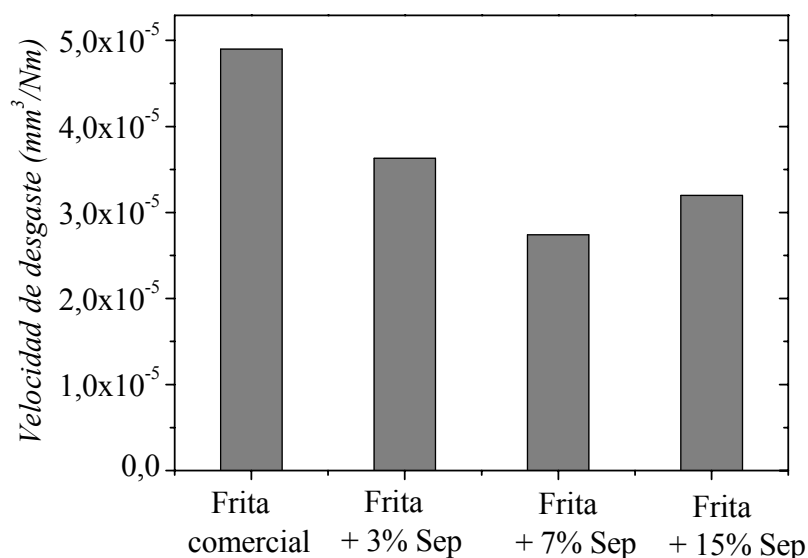


Figura 7.25. Velocidad de desgaste de los esmaltes al aumentar la concentración en peso de sepiolita.

En el ensayo de desgaste se puede observar que al aumentar la concentración de sepiolita en la frita, aumenta la resistencia al desgaste. Cuando se incorpora un 3 y un 7 % sigue una tendencia de bajada de la velocidad de desgaste, sin embargo cuando se incorpora un 15% de sepiolita a la frita para formar el esmalte, la velocidad de desgaste se sitúa en un valor intermedio de las otras dos concentraciones. Esto es debido a que se ha introducido en la frita un porcentaje muy alto de sepiolita que no se ha dispersado de forma totalmente homogénea, formándose zonas con mayor concentración y por tanto con una dureza mayor, y de este modo dejando otras zonas menos reforzadas que es donde se producen las microgrietas en el esmalte. Estas microgrietas son las responsables del posterior arranque del material y por tanto del aumento en la velocidad de desgaste con respecto a la frita con un 7% de sepiolita.

Al aumentar la concentración de sepiolita, que contiene un contenido fijo de 20,3% en peso de circonita, disminuye la velocidad de desgaste del esmalte final, en comparación con el esmalte obtenido a partir de la frita cristalina comercial (Figura 7.26). La cantidad de circonita formada durante el proceso de cocción va aumentando según se añade un mayor porcentaje de sepiolita- ZrO_2 . El circonita formado refuerza el

material, y a mayor contenido de circón en el esmalte, se observa una mayor resistencia al desgaste del esmalte.

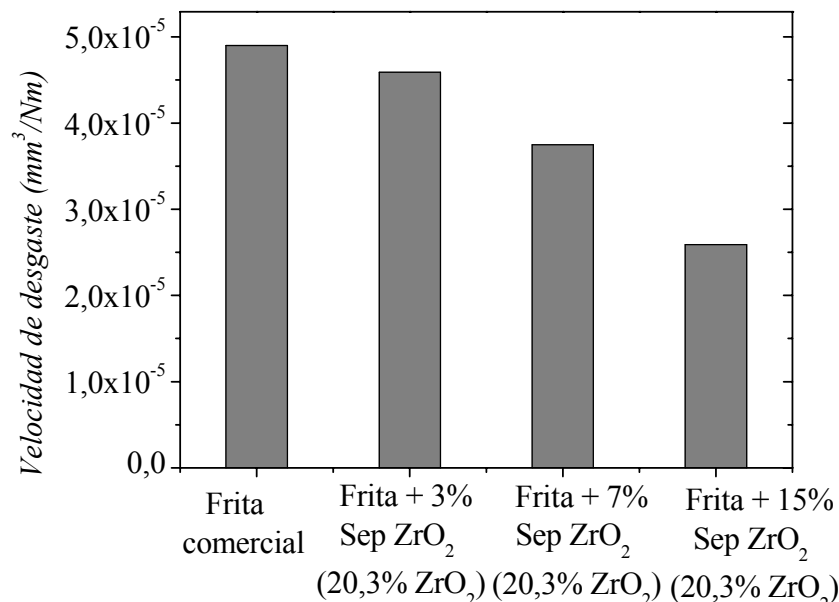


Figura 7.26. Velocidad de desgaste de los esmaltes al aumentar la concentración en peso de sepiolita- ZrO_2 con un contenido de circonia en sepiolita de 20,3% en peso.

Si se compara la velocidad de desgaste en función del aumento de la concentración de las dos sepiolitas (sepiolita natural y sepiolita con un 20,3% de circonia), se puede observar que a bajas concentraciones (3 y 7%), la muestra que contiene sep ZrO_2 sufre un mayor desgaste que la que lleva solo sepiolita. Sin embargo cuando aumentamos la concentración hasta el 15% en peso se invierte la situación. En este caso el esmalte que sufre menor desgaste es el contiene un 15 % de sepiolita con nanopartículas de ZrO_2 mientras que el esmalte que contiene este porcentaje de sepiolita aumenta la velocidad de desgaste incluso por encima de la velocidad obtenida al introducir un 7% de sepiolita en la frita.

Esto puede ser debido a que a bajas concentraciones (3 y 7%), la sepiolita funde aumentando la viscosidad del medio debido al aumento de sílice, y difunde por todo el esmalte, lo que hace que la resistencia al desgaste aumente. En el caso de las muestras que contienen sep ZrO_2 , las nanopartículas de circonia dificultan la disolución y la difusión de la sílice en la frita teniendo un aumento localizado de viscosidad. La gran parte de estas nanopartículas de circonia reaccionan con la sílice localizada tanto en la frita como en la sepiolita por encima de los 1200°C, formando circón (ZrSiO_4). Este

silicato de circonio bien distribuido es el que confiere al esmalte un aumento en la resistencia al desgaste cuando su concentración es lo suficientemente alta (Figura 7.22). Tal y como se deduce de las muestras que contienen una concentración del 15% en sepiolita de circona (~3,93% en peso de ZrSiO_4), las partículas de circón empiezan a ejercer mayor influencia que la sílice de la sepiolita. Este hecho contribuye a que la resistencia al desgaste sea mayor que en el caso de la sepiolita sin nanopartículas de circona.

7.3.4.2. Aumento de la concentración de circona en sepiolita

A la vista del comportamiento frente al desgaste observado en los resultados anteriores, se procedió a estudiar la influencia del aumento de concentración de circona en sepiolita manteniendo constante la concentración de sepiolita- ZrO_2 en la frita.

El volumen eliminado durante el ensayo del desgaste así como las muestras utilizadas durante el mismo se muestran en la tabla 7.5. También se muestra en esta tabla la concentración de circona que contiene cada sepiolita- ZrO_2 que están etiquetadas con distintas letras (A, B y C) en función de la concentración respecto de la sepiolita, así como el circón obtenido en el esmalte final después del proceso térmico. Se observa que la pérdida de volumen que sufren las muestras disminuye al aumentar la concentración de circona en la sepiolita inicial.

Muestra	% Circona en sepiolita	%Circón en el esmalte	Δ volumen (mm^3)
Frita comercial	—	—	0,397
Frita + 15% Sep ZrO_2 A	20,3	3,93	0,21
Frita + 15% Sep ZrO_2 B	35	7,81	0,186
Frita + 15% Sep ZrO_2 C	49,1	10,95	0,101
Frita + 10.95% ZrSiO_4 micronizado	—	10,95	0,35

Tabla 7.5 Valores de la concentración de circón en el esmalte y la pérdida de volumen durante el ensayo tribológico al aumentar el porcentaje en peso de nanopartículas de circona en la sepiolita.

En la Figura 7.27 se ha representado la velocidad de desgaste que se ha obtenido para cada esmalte en el que ha sido incluido un porcentaje fijo de un 15% en peso de

sepiolita con nanopartículas de circonita y modificando la concentración de ZrO_2 en la sepiolita.

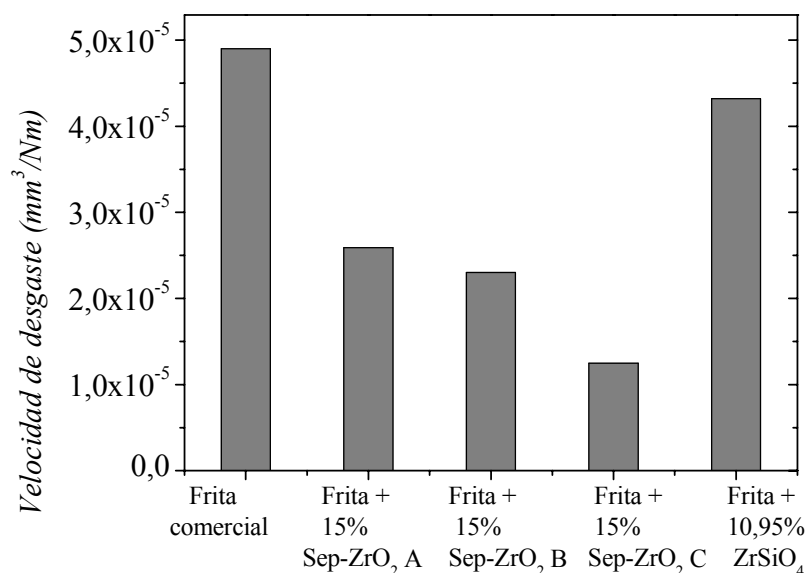


Figura 7.27. Velocidad de desgaste de los esmaltes al aumentar la concentración en peso de circonita en las fibras de sepiolita.

Como se puede observar, al aumentar la concentración de circonita en sepiolita, disminuye la velocidad de desgaste, debido a que aumenta la cantidad de circonita final en el esmalte al reaccionar con la sílice de la sepiolita y con la sílice presente en la frita comercial. El esmalte que obtuvo el mejor resultado en el ensayo del desgaste, fue el que incorporaba en la frita la sepiolita- ZrO_2 C mostrando una velocidad de desgaste 5 veces inferior a la de la frita comercial inicial. Para poder evaluar el papel jugado por la sepiolita como soporte de las nanopartículas de circonita, se introdujo como referencia la misma cantidad en peso en circonita (*Zircón 5*) que la formada por esta sepiolita en el esmalte. Como se observa en la Figura 7.27, esta muestra sufre un desgaste ligeramente menor que la frita comercial, pero muy superior al de la muestra que contenía sepiolita- ZrO_2 C, en un factor de 4. Además, no mejora la resistencia al desgaste de ninguna de las muestras preparadas a partir de un 15% de sepiolita con diferentes concentraciones de circonita (Tabla 7.5).

Estos datos están en concordancia con las perfilometrías en tres dimensiones obtenidas a partir de las huellas de desgaste de las distintas muestras. En la Figura 7.28 se incluyen las perfilometrías 3D de la frita cristalina inicial (Figura 7.28 A), de la frita cristalina con un 10,95 % de circón (Figura 7.28 B) y de la frita con la sepiolita-ZrO₂ C (Figura 7.28 C). En esta figura se observa que el esmalte formado por la frita cristalina comercial sufre un mayor desgaste, aunque bastante parecido a la muestra que contiene circón comercial. En la muestra que contiene sepiolita-ZrO₂ se observa claramente que sufre un menor desgaste en la imagen 3D.

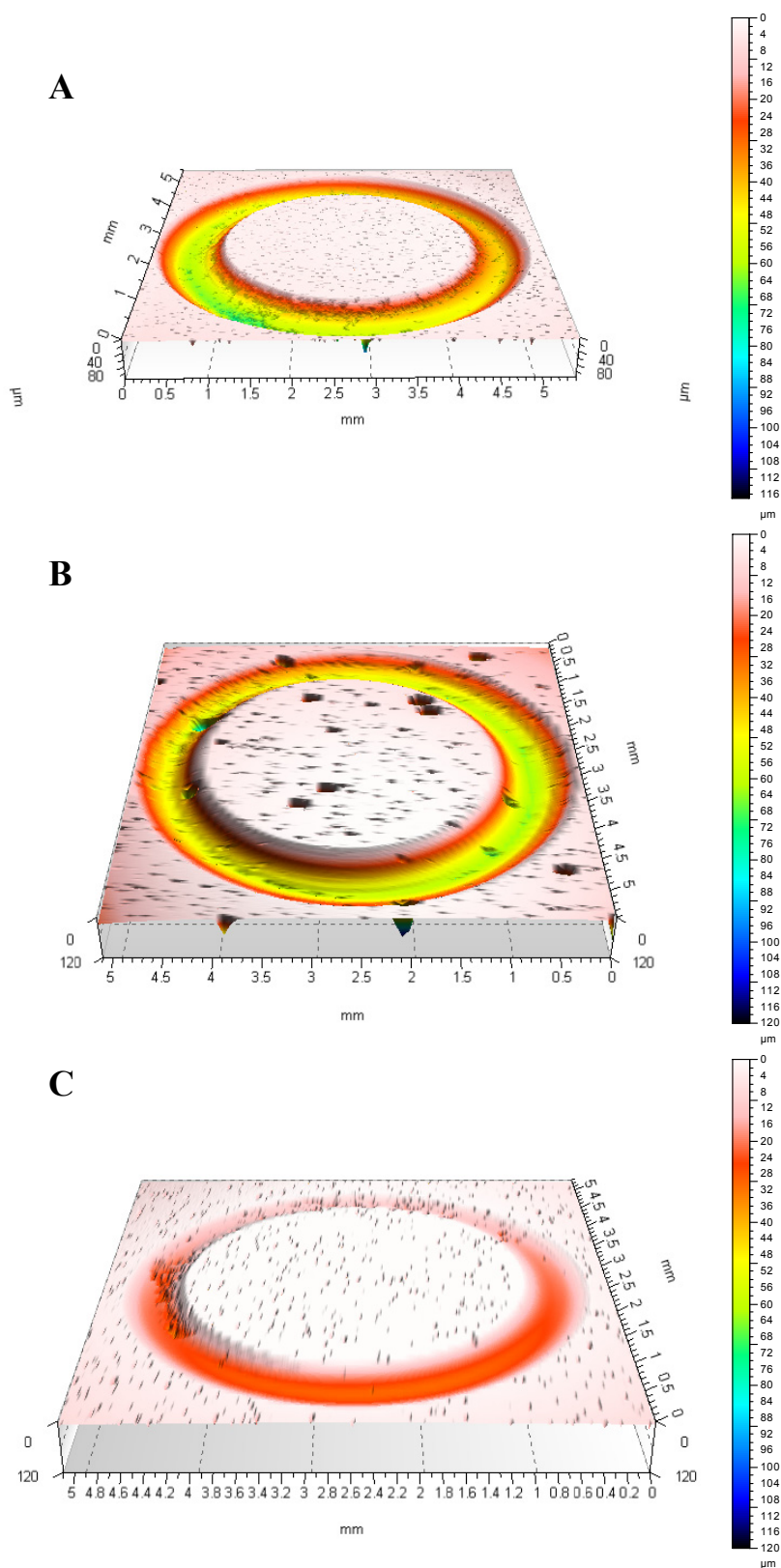


Figura 7.28. Perfilometrías 3D de los ensayos de desgaste de: (A) Frita comercial, (B) Frita comercial con un 10,95% de circon micrométrico comercial y (C) Frita comercial con un 15% de sepiolita-ZrO₂ C, que se transforma en el equivalente de 10,95% de circon.

7.3.4.3. Mecanismo de desgaste

Para determinar el mecanismo y para poder caracterizar las huellas, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido en la superficie de desgaste en tres muestras: frita cristalina comercial, muestra que contenía la frita y un 15% en peso de sepiolita-ZrO₂ C y la muestra que contiene un 10,95% de circonó como referencia

Como se puede observar en las micrografías de la muestra del esmalte obtenida a partir de la frita comercial (Figura 7.29), hay numerosas zonas con grietas y arranques de material en gran parte de la superficie, lo que conlleva un aumento de la velocidad de desgaste.

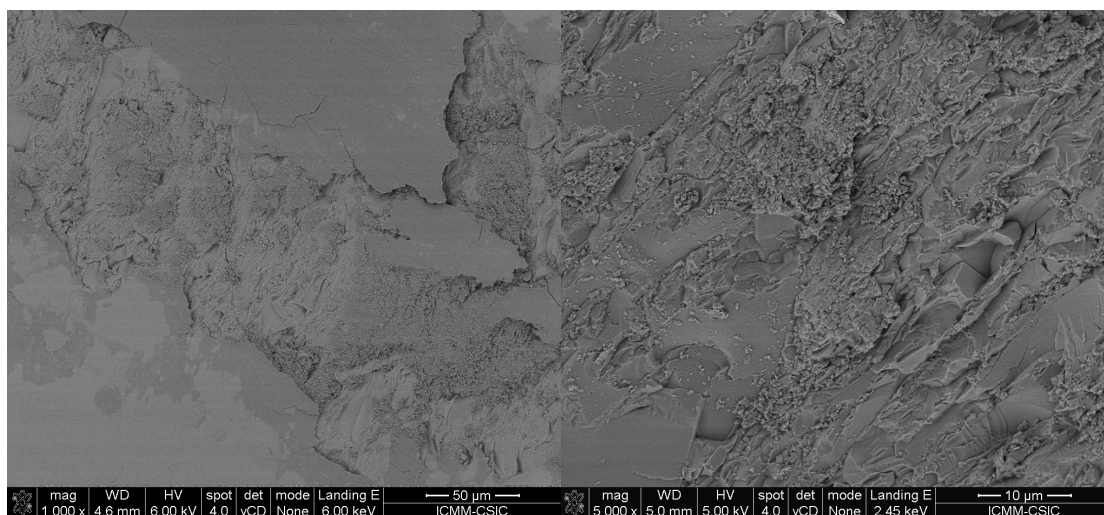


Figura 7.29. Micrografías de SEM de la frita cristalina comercial

En el esmalte con partículas de circonó micrométrico comercial, se mejora levemente la resistencia al desgaste con respecto al de la frita comercial (Figura 7.30). El principal mecanismo de desgaste que sufre esta muestra igual que en el caso anterior es por arranque, debido a la formación de microgrietas encontradas en la superficie de la huella. Esta leve mejora en el material, se puede apoyar en el aumento de la tenacidad de la muestra que contiene circonó con respecto de la frita comercial, lo que evita la formación de grietas o su propagación por el material una vez que se han formado.

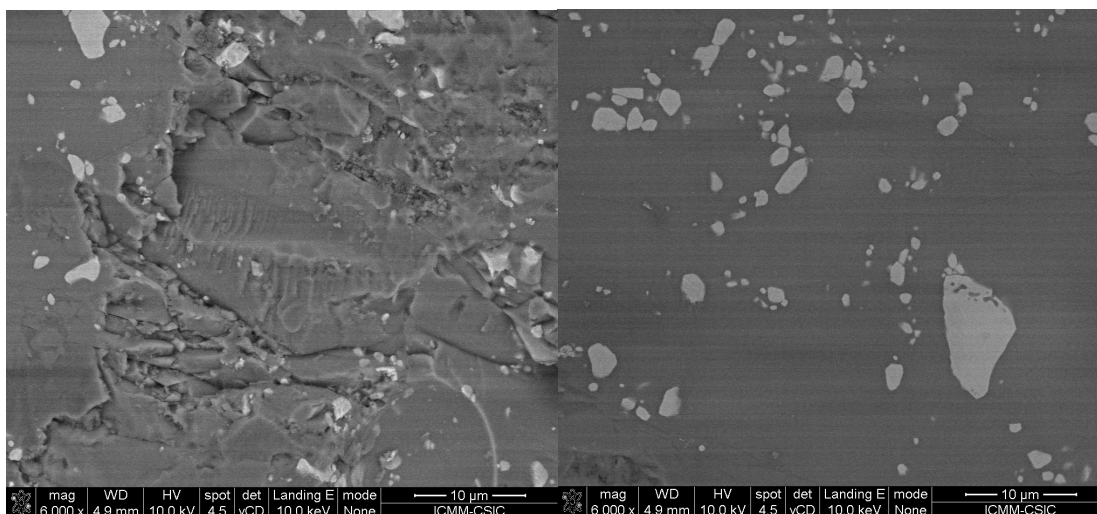


Figura 7.30 Micrografías de SEM de la frita cristalina comercial con un 10.95% en peso de circon micrométrico comercial.

En la micrografía de la muestra que contiene la sepiolita-ZrO₂ con un 49,1% de circona (Figura 7.31), se observa una buena distribución de las partículas de circón aunque existen algunos aglomerados que pueden ser debidos a la alta concentración de circona en las fibras de sepiolita introducidas inicialmente en la frita. En la micrografía 7.31 no se observa la formación de microgrietas, ni arranques lo que evidencia que el mecanismo de desgaste en el caso de esta muestra que contiene los monocristales aciculares de circón es mayoritariamente por abrasión.

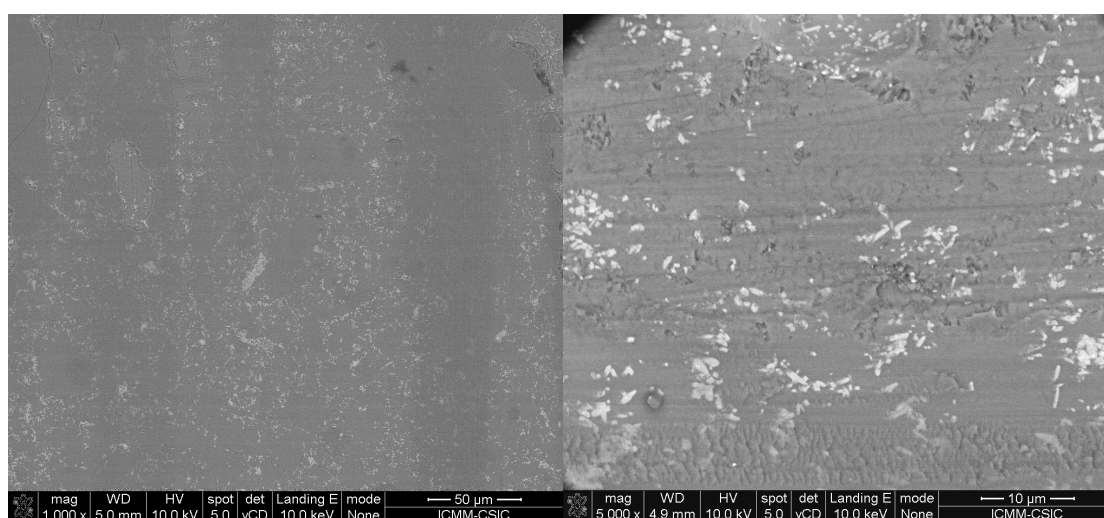


Figura 7.31. Micrografías de SEM de la frita cristalina comercial con un 15% en peso de sepiolita de ZrO₂ (49.1% en peso ZrO₂)

La diferencia en el mecanismo de desgaste entre las muestras de la frita, frita con un 10.95% de circón micrométrico y la frita con sepiolita-ZrO₂ C, que forma el equivalente de circón de la muestra anterior, se puede explicar debido al aumento de la dureza y tenacidad del material visto en anteriores secciones de este capítulo. Este aumento de la tenacidad evita en mayor medida la formación de las microgrietas causantes del arranque de gran contenido de material. Este hecho se hace patente comparando los esmaltes que tienen circón con el de la frita comercial: el circón micrométrico comercial no inhibe la formación de grietas debido a su distribución heterogénea, y de este modo éstas se forman en las zonas menos tenaces del material, siendo el mecanismo de arranque como en el caso de la frita comercial. La formación de circón in situ mediante la introducción de sepiolita-ZrO₂, aumenta la tenacidad del material, lo que provoca una disminución en la formación de las grietas y por tanto un cambio en el mecanismo, siendo este último por abrasión

Otro factor que influye en el reforzamiento viene dado por las tensiones térmicas. El coeficiente de expansión térmica de la frita ($\alpha_{20-700^{\circ}\text{C}} = 6,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) es mayor que el del circón ($\alpha_{20-1400^{\circ}\text{C}} = 5,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)²⁸, lo que indica que las partículas de circón se encuentran a compresión dentro de la matriz vítrea y por ello tienen una menor tendencia al arranque. Esto ocurre tanto en la muestra que contiene circón comercial, como la que incorpora sepiolita-ZrO₂, sin embargo parece que la dispersión y la morfología de las partículas de circón formadas al añadir sepiolita-ZrO₂ dificultan en mayor medida el arranque de las partículas de la matriz.

7.3.5. PROPIEDADES ÓPTICAS

La obtención de esmaltes blancos y con alta opacidad, son muy apreciados en la industria cerámica debido a que poseen por lo general mejores propiedades físicas y químicas con respecto a los esmaltes cristalinos, ya que suelen contener partículas de ZrSiO₄^{29, 30} o Al₂O₃²⁹ que aumentan sus propiedades mecánicas y tribológicas. De igual modo, estos contribuyen a ocultar el color del soporte cerámico facilitando su posterior decoración. En el mercado existe circón micronizado con diferente tamaño de partícula dependiendo de la aplicación que se le quiera dar, aunque al disminuir el tamaño del circón aumenta su precio. El tamaño del circón comercial utilizado principalmente en

esmaltes cerámicos o en sanitarios tiene que ser añadido directamente al esmalte y estar por debajo de 6 μm .

La opacificación es un fenómeno óptico que se produce por la dispersión de luz al incidir éstos con microheterogeneidades distribuidas en el seno de una fase de diferente índice de refracción. La existencia de estas inclusiones induce la aparición del fenómeno de “*scattering*” de luz, lo cual disminuye la intensidad de la luz transmitida a través del medio, reduciendo su transparencia y, en consecuencia, produciendo su opacificación. Se producen diferentes tipos de “*scattering*” dependiendo del tamaño de partícula. Cuando el tamaño de partícula es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, se produce “*scattering*” de Rayleigh, donde el grado de dispersión varía en función de la relación entre el diámetro de la partícula y la longitud de onda (función de λ^{-4}), así como de la polarización y el ángulo. Cuando el tamaño de partícula alcanza un 10% de la longitud de onda, esta aproximación deja de ser válida y se produce el “*scattering*” de Mie.

El grado de opacificación viene dado por el número y el tamaño de las inclusiones vítreas o cristalinas así como la diferencia entre los índices de refracción de las fases internas y la matriz. De este modo, cuanto mayor sea la concentración de inclusiones dispersas, menor su tamaño y mayor su contraste de índice de refracción con respecto al de la matriz, mayor será el grado de opacificación obtenido^{31, 32}.

Debido a que el circón es el material más comúnmente utilizado para la opacificación^{29, 30}, se va a medir la opacidad de las muestras que se han estudiado anteriormente en el apartado de propiedades mecánicas y tribológicas de este capítulo. Según la literatura, la concentración más utilizada para la obtención del esmalte opacificado estaría en torno a un 13% en peso²⁵, aunque se puede utilizar una concentración menor (8-12%)³⁰ dependiendo de la gradación de opacidad que se quiera conseguir.

Para poder cuantificar la propiedad opacificante del circón, se midió la reflectancia difusa mediante un espectrofotómetro UV-Vis de la frita cristalina, la muestra de frita a la que se añadió Sepiolita-ZrO₂ con un 49.1% de circonita en sepiolita y la muestra de frita con un 10.95% de circón micrométrico comercial. A partir de las medidas de reflectancia difusa se puede determinar la luminancia. Esta se define como la densidad angular y superficial de flujo luminoso que incide, atraviesa o emerge de una superficie

siguiendo una dirección determinada, lo que indicaría la cantidad de flujo luminoso que el ojo percibiría para un punto de vista particular. La luminancia se representaría utilizando la ecuación (7.1):

$$\mathcal{L} = k \int_{\text{visible}} L(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (7.1)$$

donde \mathcal{L} es la luminancia, $L(\lambda)$ es la radiancia y $V(\lambda)$ es la curva de sensibilidad del ojo. De igual modo se puede definir la radiancia utilizando la ecuación (7.2):

$$L(\lambda) = \frac{\Phi}{\Omega A \cos \theta} \quad (7.2)$$

donde Φ es el flujo radiante, Ω es el ángulo sólido, A el área y θ es el ángulo entre la superficie normal y la dirección especificada. De este modo obtenemos la irradiancia I mediante la expresión Φ/A , obteniendo la expresión 7.3

$$\mathcal{L} = k \int_{\text{visible}} \frac{I}{\Omega \cos \theta} V(\lambda) d\lambda \quad (7.3)$$

Sin embargo, la irradiancia es atenuada por el scattering mediante la expresión $I = I_0(1 - \exp(-\alpha_{\text{ext}}(\lambda) \cdot h))$, donde $\alpha_{\text{ext}}(\lambda)$ es el coeficiente de atenuación producido por el *scattering* y h es el espesor. Finalmente la luminancia queda relacionada con el *scattering* mediante la ecuación 7.4:

$$\mathcal{L} = k \int_{\text{visible}} \frac{I_0 (1 - e^{(-\alpha_{\text{ext}}(\lambda) h)})}{\Omega \cos \theta} V(\lambda) d\lambda \quad (7.4)$$

De este modo se comprueba que cuanto más efectivo sea el scattering, mayor luminancia presenta el sistema. Como se observa en la Figura 7.32, la muestra que posee menor reflectancia es la muestra de frita comercial original llegando a un 39%. Las muestras a las que se les ha añadido tanto circón comercial como sepiolita-ZrO₂ han

aumentado los valores de la reflectancia de un modo significativo, siendo mayor para la muestra que contiene la sepiolita-ZrO₂, donde se han obtenido unos valores de reflectancia del 78 y 87% respectivamente. A la vista de estos valores se puede observar que la muestra que contiene sepiolita-ZrO₂ es más opaca debido a que un material tiene mayor opacidad cuanto más luz refleja y menos transmite. Los resultados obtenidos son interesantes debido a que el circón comercial utilizado en la formación del esmalte, es el que se usa de referencia en la industria cerámica.

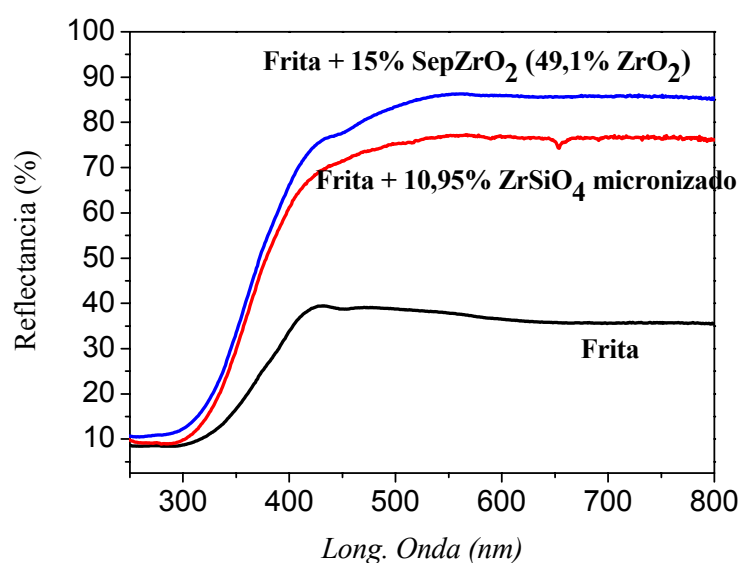


Figura 7.32. Espectros de reflectancia difusa de la frita comercial, la frita con circón micrométrico comercial y la frita con sepiolita-ZrO₂

Del mismo modo se obtuvieron los parámetros CIE L* a* b* de los distintos esmaltes, como se comentó en el capítulo 2, siendo el valor L* el que cuantifica la blancura y de este modo, la propiedad de opacificación (Tabla 7.6). Como se puede observar en la siguiente tabla, el valor más alto del parámetro L* pertenece a la muestra que contiene circón a partir de sepiolita de zircona (49,1% ZrO₂) con un valor de 94,05. Este valor es muy alto teniendo en cuenta que el valor obtenido en el esmalte con circón comercial es de 90,05 que es próximo al valor dado en la literatura³⁰ de 89.

Muestra	L*	a*	b*
Frita comercial	67.71	-1.35	-1.68
Frita + Sepiolita-ZrO ₂ (49,1% ZrO ₂)	94.05	-1.96	5.31
Frita + 10,95% ZrSiO ₄ comercial	90.05	-1.51	3.83

Tabla 7.6 Parámetros CIE L* a* b* de la frita comercial y de las muestras dopadas con circon comercial y con sepiolita de circona.

Esta diferencia en los valores de L*, se pueden atribuir a la buena dispersión y a la formación de cristales aciculares de circon con un tamaño homogéneo y por debajo del tamaño de los cristales de circon comercial añadidos. Al tener estos cristales de circon formados en el proceso de cocción del esmalte un tamaño de cristal más cercano al de la longitud de onda de la luz incidente y debido a su dispersión, se obtiene una mayor opacificación que en la muestra que contiene circon comercial. Para ilustrar estos datos se puede observar en la Figura 7.33 una fotografía de una muestra de la frita original, la muestra de la que se obtuvo mejor valor del parámetro L*, la muestra de la frita a la que se añadió sepiolita-ZrO₂ con un 49,1% de circona en peso, y la muestra con circon micrométrico de referencia. Se puede percibir claramente el aumento en la opacificación en la muestra que contiene la sepiolita-ZrO₂ y la que contiene circon con respecto a la frita. Comparando la muestra que contiene sepiolita-ZrO₂ y la que contiene circon micrométrico no se observa a priori gran diferencia, por lo que el valor de la L* obtenido resulta de gran ayuda para cuantificarlo.

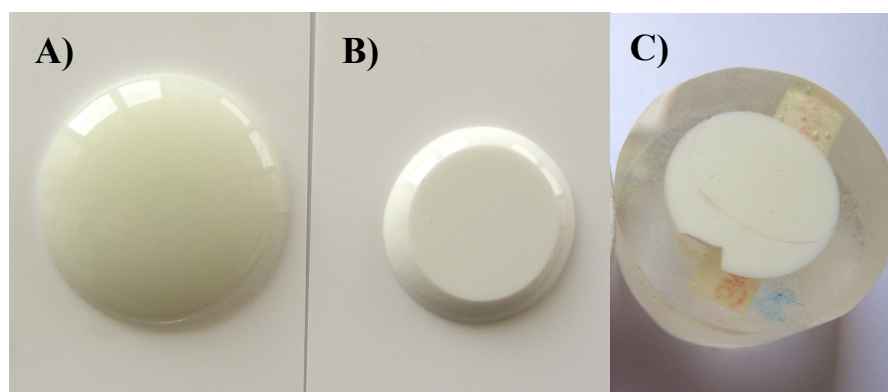


Figura 7.33. Fotografías de las muestras obtenidas de (A) frita comercial, (B) frita comercial con sepiolita-ZrO₂ y (C) frita comercial con circon micrométrico.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ J. Molera, C. Bayés, P. Roura, D. Crespo, T. Pradell, *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 2245-2254.
- ² T. Pradell, J. Molera, J. Roque, M. Vendrell-Saz, A. D. Smith, E. Pantos, D. Crespo, *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 1281-1289.
- ³ J. Roqué, J. Molera, J. Pérez-Arantegui, C. Calabuig, J. Portillo, M. Vendrell-Saz, *Archaeometry* **2007**, *49*, 511-528.
- ⁴ J. Pérez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, I. Borgia, B. G. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti, C. Viti, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 442-446.
- ⁵ I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti, *Applied Surface Science* **2002**, *185*, 206-216.
- ⁶ V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Journal of Cultural Heritage* **2003**, *4*, 303-308.
- ⁷ José S. Moya , Carlos Pecharromán, Isabel Montero, R. Pina-Zapardiel, A. Esteban-Cubillo, J. J. Reinoso, J. F. Fernandez, *Journal of the American ceramic society* **aceptado**.
- ⁸ P. Jaquotot , A. Campillo, J. J. Reinoso, J. J. Romero, M. A. Bengoechea, A. Esteban-Cubillo, J. Santarén, E. Aguilar, R. Pina, C. Pecharromán, J. S. Moya, J. F. Fernández, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* **2009**, *48*, 95-98.
- ⁹ J. M. F. Navarro, in *El vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, **1991**, 513.
- ¹⁰ A. Esteban-Cubillo, *Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina - sepiolita*, Universidad Autónoma de Madrid, 2007
- ¹¹ L. J. M. Jacobs, K. C. H. Danen, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Computational Materials Science* **2007**, *38*, 751-758.

- ¹² Z. H. Stachurski, *Polymer* **2003**, 44, 6059-6066.
- ¹³ M. Faraldos, C. Goberna, Eds., *Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales*, **2002**.
- ¹⁴ F. Abeles, *Annals of Physics* **1950**, 5, 596.
- ¹⁵ M. Born, E. Wolf, *Principle of optics*, Pergamon press, Oxford **1993**
- ¹⁶ D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1935**, 24, 636-679.
- ¹⁷ C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J. S. Moya, E. Aguilar, J. Santaren, A. Alvarez, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 3043-3049.
- ¹⁸ B. J. Keene, *International Materials Reviews* **1993**, 38, 157-192.
- ¹⁹ C. Dominique, C. Françoise, G. Véronique, F. Jacques, *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, 197-201.
- ²⁰ L. Esposito, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. M. Cannon, in *Ceramic microstructures: control at the atomic level*, (Ed: p. press), Plenum Press, New York **1998**, 503-512.
- ²¹ V. M. Ustyantsev, L. P. Sudakova, A. F. Bessonov, *Zh. Neorg. Khim.* **1966**, 11, 1177-1182.
- ²² M. Llusar, C. Rodrigues, J. Labrincha, M. Flores, G. Monrós, *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, 22, 639-652.
- ²³ M. Llusar, G. Monrós, C. M. Rodrigues, J. A. Labrincha, *Ceramics International* **2005**, 31, 181-188.
- ²⁴ C. Aksel, *Materials Letters* **2002**, 57, 992-997.
- ²⁵ R. J. Castilone, D. Sriram, W. M. Carty, R. L. Snyder, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, 82, 2819-2824.
- ²⁶ A. Escardino, A. Moreno, M. J. Ibáñez, A. Barba, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **2000**, 39, 209-214.
- ²⁷ E. Ryshkewitch, *Journal of the American Ceramic Society* **1951**, 34, 322-326.

- ²⁸ R. Torrecillas, A. M. Espino, J. F. Bartolomé, J. S. Moya, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83, 454-456.
- ²⁹ K. Pekkan, B. Karasu, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 1571-1578.
- ³⁰ E. Snyders, J. H. Potgieter, J. T. Nel, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* **2005**, 105, 459-464.
- ³¹ R. A. Eppler, *Journal of the American Ceramic Society* **1971**, 54, 116-120.
- ³² F. Buchanan, R. J. Taylor, J. G. Helliwell, *Br. ceram. trans.* **1998**, 97, 83-86.

CAPÍTULO 8
CONCLUSIONES

8.1 CONCLUSIONES

Del presente trabajo se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1- Se ha optimizado un proceso de obtención de nanopartículas que pueden ser tanto oxídicas, metálicas como aleaciones sobre sepiolita, para obtener nanopartículas monodispersas utilizando un proceso de activación mediante un tratamiento ácido.

2- Se ha realizado un estudio de la lixiviación controlada de los cationes magnesio de la capa octaédrica de la estructura de la sepiolita y posterior deposición del catión metálico. Se ha comprobado que la fracción $\alpha=0,33$ de cationes magnesio, es la máxima que se puede lixiviar antes de colapsar la estructura de la sepiolita y la formación de la sílice amorfa.

3- Para estimar la máxima cantidad de metal depositada que permite la sepiolita manteniendo su carácter nanoestructurado, se realizó un estudio relacionando la concentración de metal en la sepiolita con el tamaño de partícula, para la incorporación de estas sepiolitas a otras matrices.

4- La sepiolita utilizada como matriz, es capaz de estabilizar fases polimórficas de circonita y titanita, fuera de los rangos de temperatura habituales. La transformación de fase ocurre al superar un cierto tamaño crítico de las partículas, pero al estar dispersas y embebidas en el interior de la sepiolita se evita su coalescencia. Únicamente se observa una transformación de fase cuando empieza a fundir la sepiolita provocando de este modo la difusión de las partículas mediante el proceso de "*Ostwald rippening*".

5- Se ha verificado la actividad fotocatalítica de distintas nanopartículas oxídicas como son TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 y una mezcla de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, mediante un estudio de la degradación de rodamina B, por la acción de la radiación ultravioleta. Se ha encontrado que las nanopartículas que poseen mayor actividad fotocatalítica son las de TiO_2 , encontrándose diferencias entre las distintas fases de la titanita.

6- El empleo de sepiolita como matriz, abre la posibilidad de la obtención de nanopartículas metálicas y de aleaciones. Se ha estudiado la respuesta óptica debida al plasmón de superficie de nanopartículas de SnCu, ZnCu, AgCu y Pd.

7- Al incorporar sepiolita con distintas nanopartículas de metales y óxidos a una matriz vítrea, se evita la aglomeración de las partículas y las mantiene con un carácter nanoestructurado en el esmalte final. La sepiolita es totalmente compatible con el sistema, incorporándose la sílice y el magnesio de la sepiolita a la fase vítrea. Dependiendo de las nanopartículas incorporadas, se pueden obtener distintas propiedades, como puede ser formación de un brillo metálico con una superficie hidrófoba al introducir nanopartículas de Cu y de Fe, o mejorar la dureza, tenacidad, resistencia al desgaste y aumento de opacidad al formar in situ partículas de circón.

PUBLICACIONES
DERIVADAS DE LA MEMORIA

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA

1- A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. S. Moya, M. F. Barba, C. Pecharromán. "THE ROLE OF MAGNESIUM ON THE STABILITY OF CRYSTALLINE SEPIOLITE STRUCTURE" *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, 28, 1763-1768.

2- A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, C. Pecharromán. "STABILIZATION OF SUPERPARAMAGNETIC NICKEL NANOPARTICLES IN A SEPIOLITE MATRIX". *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, 12, 1221-1229.

3- P. Jaquotot, A. Campillo, J. J. Reinoso, J. J. Romero, M. A. Bengoechea, A. Esteban-Cubillo, J. Santarén, E. Aguilar, R. Pina, C. Pecharromán, J. S. Moya, J. F. Fernández. "DESARROLLO DE ESMALTES NANOESTRUCTURADOS MULTIFUNCIONALES" *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, **2009**, 48, 95-98.

4- C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, H. Fernández, L. Esteban-Tejeda, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, J. Solis, C. Afonso. "SYNTHESIS, CONFORMING, LINEAR, AND NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES-SEPIOLITE COMPACTS". *Plasmonics*, **2009**, 4, 261-266.

5- José S. Moya, Carlos Pecharromán, Isabel Montero, Raúl Pina-Zapardiel, Antonio Esteban-Cubillo, Julián J. Reinoso, José F. Fernandez. "FABRICATION OF NANOSTRUCTURED METALIZED GLAZES BY CONVENTIONAL FAST FIRING ROUTE". *Journal of the European Ceramic Society*, artículo aceptado para su publicación.

6- Raúl Pina-Zapardiel, Isabel Montero, Antonio Esteban-Cubillo, José S. Moya, Wayne D. Kaplan, Thangadurai Paramasivam, Carlos Pecharromán. "PALLADIUM NANOPARTICLES ON SILICA-RICH SUBSTRATES BY SPONTANEOUS REDUCTION AT ROOM TEMPERATURE". Enviado a *Journal of Nanoparticles Research*.

PATENTE

1- A. Esteban Cubillo, J. S. Moya Corral, C. Pecharromán García, J. F. Fernández Lozano, R. Pina Zapardiel, J. Jiménez Reinoso. “ESMALTE CERÁMICO CON BRILLO METÁLICO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN”

N. de solicitud: ES200701612 de 12 junio 2007 y PCTES2008070107 de 29 mayo de 2008. Patente licenciada a la empresa Kerabén/Kerafrit.

